

Löslichkeit von Phosphor aus Aerosolen
- Bestimmung von organischem (DOP) und
anorganischem (DIP) Phosphor im
nanomolaren Konzentrationsbereich

Forschungsreise ANTXXVI-4:
Atlantischer Ozean

Als Bachelorarbeit bearbeitet und vorgelegt von

Mirja Kristin Dunker



Leibniz-Institut für Meereswissenschaften
an der Universität Kiel

Betreuer: Dr. Thibaut Wagener

1. Gutachter: Prof. Dr. Arne Körtzinger

2. Gutachter: PD Dr. Hermann W. Bange

Kiel, November 2010

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung
von Dr. Thibaut Wagener
im Arbeitskreis von Dr. Peter L. Croot
am IFM-GEOMAR
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Kurzdarstellung

Insbesondere im nährstoffarmen Oberflächenozean ist Phosphor oft in niedrigen und teilweise begrenzenden Konzentrationen für Mikroalgen und Bakterien vorhanden und spielt demnach eine wichtige limitierende Rolle in der Photosynthese (d.h. Primärproduktion) und kann die Verbreitung von Arten, die Kohlenstoff-Sequestrierung und die Ökosystemstruktur beeinflussen. Daher ist Phosphor ein zentrales Element in ozeanischen biogeochemischen Kreisläufen und es ist wichtig die verschiedenen Quellen und Senken zu verstehen. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die atmosphärischen Quellen von Phosphor durch die Deposition von Staub-Partikeln gelegt. Die Arbeit besteht im Wesentlichen aus drei Teilen:

(1) Methodenentwicklung & Optimierung

Die Phosphorkonzentrationen werden durch die spektrometrische Methode von [Murphy und Riley, 1962] mit einer 1 m-Kapillare (LWCC) bestimmt, um die erwarteten niedrigen Konzentrationen (bis zu 1 nM) bestimmen zu können. Die Messungen von dem gesamt gelöstem Phosphor (TDP) werden nach Bestrahlung von separaten Proben mit ultraviolettem Licht (Photo-Oxidation) durchgeführt. Die Konzentrationen des gelösten organischen Phosphors (DOP) werden indirekt durch Differenzbildung ($DOP = TDP - DIP$) bestimmt. Die Bestimmung einer optimalen UV-Bestrahlungsdauer ist ein wichtiger Teil der Arbeit. Die Wirksamkeit der Photo-Oxidation wird durch den Einsatz eines β -Glycerophosphat-Standards bestimmt. Die verwendete Methode eignet sich für die routinemäßigen Feldmessungen von Phosphat und erreicht eine Nachweisgrenze von etwa 4,1 nM.

(2) Analyse von Proben der ANTXXVI-4 Expedition

Die Bestimmung von gelöstem anorganischen Phosphor (DIP) und TDP Konzentrationen erfolgt aus Aerosol-Lösungen in Milli-Q und Seewasser (Leach-Protokoll), sowie aus Oberflächen-Seewasser-Proben (Atlantik). Die gemessenen DIP-Konzentrationen der Oberflächen-Seewasser-Proben liegen im Bereich von 11 bis 836 nM, die Konzentrationen des DOP umfassen eine Spanne von 0,523 bis 1,353 μM . Die DIP-Werte der MQ-Leaching-Proben variieren zwischen 0,022 bis 0,310 nM pro m^3 Aerosol-Probe. Darüber hinaus werden Luftmassen-Trajektorien-Analysen und Satellitenbilder verwendet, um die Herkunftsbereiche der Staub-Ereignisse zu identifizieren.

(3) Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die relative Löslichkeit von DIP aus den Aerosol-Proben kann bislang nicht ermittelt werden, da die Anteile des gesamten Phosphors der Aerosolproben bisher noch nicht bestimmt wurden. Dennoch kann der trockene atmosphärische Phosphor-Fluss approximiert werden. Der höchste Wert ergibt sich für das Einfluss-Gebiet der Sahara ($68,527 \mu M m^{-2} y^{-1}$) und der kleinste Wert für das Gebiet des Nord Atlantiks ($21,760 \mu M m^{-2} y^{-1}$). Die in dieser Arbeit bestimmten atmosphärischen Flüsse von DIP pro Jahr können die Phosphor-Konzentration im Atlantik nur geringfügig erhöhen und sind damit von geringer Bedeutung.

Abstract

Particularly in low-nutrient surface Oceans, phosphorus is often present in low and in some cases limiting concentrations for microalgae and bacteria and plays therefore an important limiting role in photosynthesis (i.e. primary production) and may affect the distribution of species, the carbon sequestration and ecosystem structure. Therefore, phosphorus is a key element in oceanic biogeochemical cycles and it is important to understand the different sinks and sources. In this work, the focus will be on the atmospheric sources in form of dust depositions. The work consists of three main parts:

(1) Methods Development and Optimization

The phosphorus concentrations are determined by the spectrophotometric method of Murphy and Riley (1962) with a 1 m long path capillary cell (LWCC) in order to assess the expected low concentrations (up to 1 nM). The measurements of the total dissolved phosphorus (TDP) are carried out after irradiation of separate samples with ultraviolet light (photo-oxidation). The concentrations of Dissolved organic phosphorus (DOP) are determined indirectly by difference ($DOP = TDP - DIP$). The determination of an optimal UV irradiation time is an important part of this work. The efficacy of photo-oxidation is determined by using a β -glycerophosphate standard. The method used is suitable for routine field measurements of phosphate and has a detection limit of about 4,1 nM.

(2) Analysis of samples of the Expedition ANTXXVI-4

The determination of dissolved inorganic phosphorus (DIP) and TDP concentrations are made from aerosol-solutions in Milli-Q and sea water (Leach Protocol), and from surface seawater samples (Atlantic). The DIP concentrations of the surface seawater samples are measured in the range of 11 up to 836 nM. Concentrations of DOP include a range of 0,523 up to 1,353 μM . The DIP values of the MQ-leaching samples ranged from 0.022 to 0.310 nM per m^3 aerosol sample. In addition, air mass trajectory analysis and satellite images are used to identify the source areas of dust events.

(3) Analysis and discussion of results

The relative solubility of DIP in the aerosol samples cannot yet be determined because the shares of total phosphorus in the aerosol samples haven't been determined yet. Nevertheless, the dry atmospheric phosphorus flow can be approximated. The highest value is obtained for the influence area of the Sahara ($68.527 \mu M m^{-2} y^{-1}$) and the smallest value is achieved for the area of the North Atlantic ($21.760 \mu M m^{-2} y^{-1}$). The atmospheric fluxes, of DIP per year, determined in this work, may only slightly increase the P concentration in the Atlantic and are thus of little importance.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	10
2	Wissenschaftlicher Hintergrund	11
2.1	Natürliches Vorkommen von Phosphor und Nomenklatur	11
2.1.1	Vorkommen und biologische Bedeutung von Phosphor	11
2.1.2	Phosphor-Formen in der Wassersäule	11
2.2	Mariner Phosphorkreislauf & Bedeutung von Phosphor im ozeanischen System	13
2.2.1	Äußere Phosphor-Quellen und Senken für den Ozean.....	13
2.2.2	Limitierung von Phosphor im Ozean und Einfluss auf den marinen Kohlenstoffkreislauf	14
2.2.3	Phosphor-Zyklus und Phosphor-Konzentrationen innerhalb der Wassersäule	14
2.3	Atmosphärischer Eintrag von Phosphor in den Ozean	16
2.3.1	Staub-Transport und atmosphärische Prozesse.....	17
2.3.2	Nasse und trockene Deposition von Aerosolen	17
2.3.3	Löslichkeit von Phosphat aus Aerosolen	17
2.3.4	Anthropogener Einfluss	17
2.3.5	Bedeutung des atmosphärischen Phosphors für den oligotrophen Oberflächenozean	18
2.4	Chemische Analysemethoden.....	19
2.4.1	Phosphor-Molybdänblau Methode.....	19
2.4.2	Pre-Konzentrations Ansatz: MAGIC-Methode	20
2.4.3	Verbesserung der Detektions-Technik: LWCC-Methode	21
2.4.4	Interferenzen der Phosphor-Molybdänblau Methode	21
3	Material und Methoden	23
3.1	Probenahme.....	23
3.1.1	Seewasser-Proben	23
3.1.2	Aerosol-Proben.....	25
3.2	Lagerung.....	26
3.3	Leaching-Experiment.....	26
3.4	Analytische Arbeit.....	27
3.4.1	Allgemeine Informationen.....	27
3.4.2	Bestimmung von gelöstem anorganischen Phosphat (DIP)	27
3.4.2.1	Reagenzien, Lösungen und Probenvorbereitung.....	29
3.4.2.2	Analytisches System und Handhabung	29
3.4.2.3	Kalibrierung und Standards	31
3.4.3	Bestimmung von gelöstem organischen Phosphat (DOP)	31

3.5	Weitere Daten	32
3.5.1	HYSPLIT-Modell Trajektorien-Berechnung.....	32
3.5.2	DAVIS-SHIP System.....	33
3.5.3	Satellitengestützte Aerosol-Fernerkundung.....	33
4	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	Methodenentwicklung und Optimierung.....	34
4.1.1	Reinigung der LWCC	34
4.1.2	Reaktionszeit-Bestimmung.....	35
4.1.3	DIP-Kalibration	36
4.1.4	Analytische Parameter	38
4.1.4.1	Nachweisgrenze der LWCC-Methode	38
4.1.4.2	Richtigkeit und Reproduzierbarkeit.....	39
4.1.5	Bestimmung der optimalen UV-Bestrahlungszeit.....	39
4.2	Bestimmung von DIP und DOP in den GO-FLO-SW-Proben entlang der ANTXXVI-4 Fahrtroute	43
4.2.1	Oberflächenkonzentrationen entlang der ANTXXVI-4 Fahrtroute	43
4.2.2	DIP- und TDP-Tiefenprofile der Expedition ANTXXVI-4	46
4.3	Bestimmung von DIP und DOP des Leaching-Experiments	49
4.3.1	Blank-Wert des Leaching-Experiments.....	49
4.3.2	TDP aus Aerosolproben in MQ.....	50
4.3.3	DIP aus Aerosolproben in MQ und SW	50
4.3.3.1	Vergleich von DIP in MQ und SW	52
4.3.3.2	Löslicher DIP in Aerosol-Proben und der Zusammenhang mit der Aerosol-Quelle	53
4.4	Aerosol-Phosphor Löslichkeit, atmosphärischer Fluss und biogeochemische Bedeutung.....	58
4.4.1	Löslichkeit von DIP aus Aerosolen	58
4.4.2	Atmosphärischer Fluss.....	59
4.4.3	Biogeochemische Bedeutung.....	61
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	63
6	Danksagungen.....	66
7	Literaturverzeichnis.....	67
8	Abkürzungsverzeichnis.....	71
9	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	72
10	Tabellenanhang	75

1 Einleitung und Zielsetzung

Untersuchungen des Phosphorkreislaufs im Ozean sind von großer Bedeutung, da Phosphor (im Folgenden P) einen Makronährstoff für marine Organismen darstellt. Die Menge von vorhandenen Nährstoffen kontrolliert die Effizienz der marinen Kohlenstoff-Pumpe, durch welche atmosphärisches CO₂ in den tiefen Ozean exportiert wird. Daher ist es wichtig, dass man die verschiedenen Quellen von P und ihre Einflüsse auf die ozeanischen Prozesse versteht. Für den offenen Ozean ist die atmosphärische Deposition von P durch Staub-Partikel eine bedeutende Quelle [Graham, Duce, 1979].

Das Hauptziel der Arbeit in diesem Rahmen ist, die Löslichkeit von gelöstem anorganischen Phosphor (Dissolved Inorganic Phosphorus - DIP) und gelöstem organischen Phosphor (Dissolved Organic Phosphorus - DOP) aus Aerosolen zu bestimmen. Dazu wurden während der Forschungsreise ANTXXVI-4 Aerosol- und Wasserproben genommen, um den Einfluss von atmosphärischen P-Einträgen auf die P-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Atlantischen Ozeans zu bestimmen. Die Reise ANT-XXVI-4 ist für diese Zwecke besonders interessant, da sie den Kontrast von den staubarmen Regionen des Südatlantischen Subtropenwirbels zu den Staubbahnen der Südamerikanischen Wüsten und der Sahara bietet. Die Hauptfragen, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollen, sind:

- Ist es möglich die Menge von löslichem P aus Aerosolproben, die mit einem kleinen Volumen Aerosol-Kollektor beprobt wurden, zu bestimmen?
- Stellt dieser lösliche P eine bedeutende Quelle für den Oberflächenozean entlang der ANTXXVI-4-Expedition dar?

Für die Beantwortung der Fragen gab es drei spezifische Ziele diese Bachelor-Arbeit:

- Die Entwicklung und Optimierung einer spektrometrischen Methode mit einer 1 m Kapillare (LWCC), um die erwarteten niedrigen Konzentrationen von DIP und DOP (bis zu 1 nM) bestimmen zu können. Die Bestimmung einer optimalen Bestrahlungsdauer der DOP-Proben mit ultraviolettem Licht (Photo-Oxidation) ist dabei ein wichtiger Teil der Arbeit.
- Die Analyse von Proben der ANTXXVI-4-Expedition für die Bestimmung von DIP- und TDP- (Total dissolved Phosphorus - gesamt gelöster Phosphor) Konzentrationen aus Aerosol-Lösungen in Milli-Q und Seewasser (Leaching-Protokoll), sowie aus Seewasser-Proben.
- Die Analyse von verschiedenen geophysikalischen Daten der Atmosphäre (Luftmassentransport, Satellitenbilder) um die Ergebnisse zu erklären.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die Grundlagen der Chemie von P im Ozean, sowie die atmosphärischen P-Quellen und die existierenden analytischen Methoden für die nanomolare Phosphat-Bestimmung eingegangen. Im Anschluss wird die experimentelle Arbeit mit den untersuchten Proben und den angewandten analytischen Methoden beschrieben und schließlich werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

Im Folgenden wird das natürliche Vorkommen von Phosphor beschrieben und die geläufige Nomenklatur für die wichtigsten P-Spezies definiert. Anschließend wird der marine P-Kreislauf, die Bedeutung von P im ozeanischen System und der atmosphärische Eintrag von P in den Ozean erläutert. Schließlich werden die derzeit wichtigsten gebräuchlichen chemischen Analysemethoden für die Bestimmung von nanomolaren (nM) Phosphat-Konzentrationen erklärt.

2.1 Natürliches Vorkommen von Phosphor und Nomenklatur

2.1.1 Vorkommen und biologische Bedeutung von Phosphor

P ist das elfthäufigste Element in der Erdkruste, was ca. 0,1% der Erdmasse umfasst [Fuller, 1972]. Es tritt in Form von anorganischen Phosphat-Mineralien (z.B. Apatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)^3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$) und organischen Phosphat-Derivaten in Gesteinen und Böden auf.

P ist ein essentielles Element für alles Leben in terrestrischer und aquatischer Umwelt, wobei es ein struktureller und funktioneller Bestandteil aller Organismen ist. So bedürfen alle lebenden Organismen des Makronährstoffs P für ihr Wachstum, den Stoffwechsel und die Fortpflanzung.

Die P enthaltenden Nukleinsäuren bilden das Phosphat-Ester-Rückgrat von DNA und RNA und P ist das entscheidende Element bei der Übertragung von zellulärer Energie durch das Adenosintriphosphat-Molekül (ATP). Außerdem ist P auch ein struktureller Bestandteil in vielen Zellkomponenten wie z.B. Phosphoproteine und Phospholipide in Zellmembranen, Zähnen und Knochen (siehe Abb.1).

2.1.2 Phosphor-Formen in der Wassersäule

Im Meer existiert P in der gesamten Wassersäule in beiden Formen: gelöst und partikulär.

Innerhalb jeder dieser Fraktionen kann P in Form von anorganischen (Orthophosphat, Pyrophosphat, Polyphosphat und Phosphat enthaltenden Mineralien) oder organischen (P-Ester, P-Diester, Phosphonate) Verbindungen vorhanden sein (siehe Abb.1).

Die organischen und anorganischen partikulären und gelösten Formen von Phosphor erfahren kontinuierliche Transformationen [Paytan, McLaughlin, 2007].

Die partikuläre Fraktion, definiert als das Material, das von einer Membran (0,2 oder 0,45 μm) zurückgehalten wird, umfasst lebendes und totes Material biologischen Ursprungs (tierisch, pflanzlich, bakteriell) und anorganische Partikel [Holtan et al, 1988; Maher, Woo, 1998].



Der größte gelöste P-Pool im Ozean ist löslicher reaktiver Phosphor (Soluble Reactive Phosphorus - SRP), der definiert ist als gelöste P-Fraktion, die in saurer Lösung mit Molybdatationen zu einem Phosphomolybdat-Komplex reagiert, welcher wiederum einen farbigen Molybdänblau-Komplex bildet, wenn er mit Ascorbinsäure reduziert wird. Diese vorwiegend anorganische Fraktion (DIP) umfasst im Meerwasser in erster Linie Ionen der ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 (10% PO_4^{3-} und praktisch alles verbleibende Phosphat existiert als HPO_4^{2-} ; Orthophosphat) [Grasshoff, 1999].

Im Folgenden werden statt den eigentlich korrekten Begriffen SRP und SNP die Termini DIP und DOP bewusst verwendet. SRP umfasst in erster Linie die anorganische Fraktion und wird daher DIP genannt. Mit DOP wird folglich die Differenz aus dem gemessenen TDP und DIP bezeichnet.

2.2 Mariner Phosphorkreislauf & Bedeutung von Phosphor im ozeanischen System

Eine Darstellung des ozeanischen P-Zyklus ist in Abbildung 2 gezeigt. Es ist zunächst festzustellen, dass der P-Kreislauf keine Redoxreaktionen enthält, wie z.B. der Stickstoff- oder der Kohlenstoff-Zyklus [Paytan, McLaughlin, 2007].

Der P-Inventar im offenen Ozean wird durch die gelösten Formen dominiert und besteht aus insgesamt ca. $3 \cdot 10^{15}$ M P; $2.9 \cdot 10^{15}$ M davon im Tiefenwasser und $\sim 0.1 \cdot 10^{15}$ M im Oberflächenwasser [Broecker, Peng, 1982].

2.2.1 Äußere Phosphor-Quellen und Senken für den Ozean

P wird in erster Linie über kontinentale Verwitterung von Vulkan- und Sedimentgesteinen in den ozeanischen P-Zyklus eingebracht (Abb. 2) [Follmi, 1996]. Dieser P-Anteil wird vor allem in der gelösten und partikulären Form über Fließgewässer in den Ozean transportiert [Benitez-Nelson, 2000; Delaney, 1998].

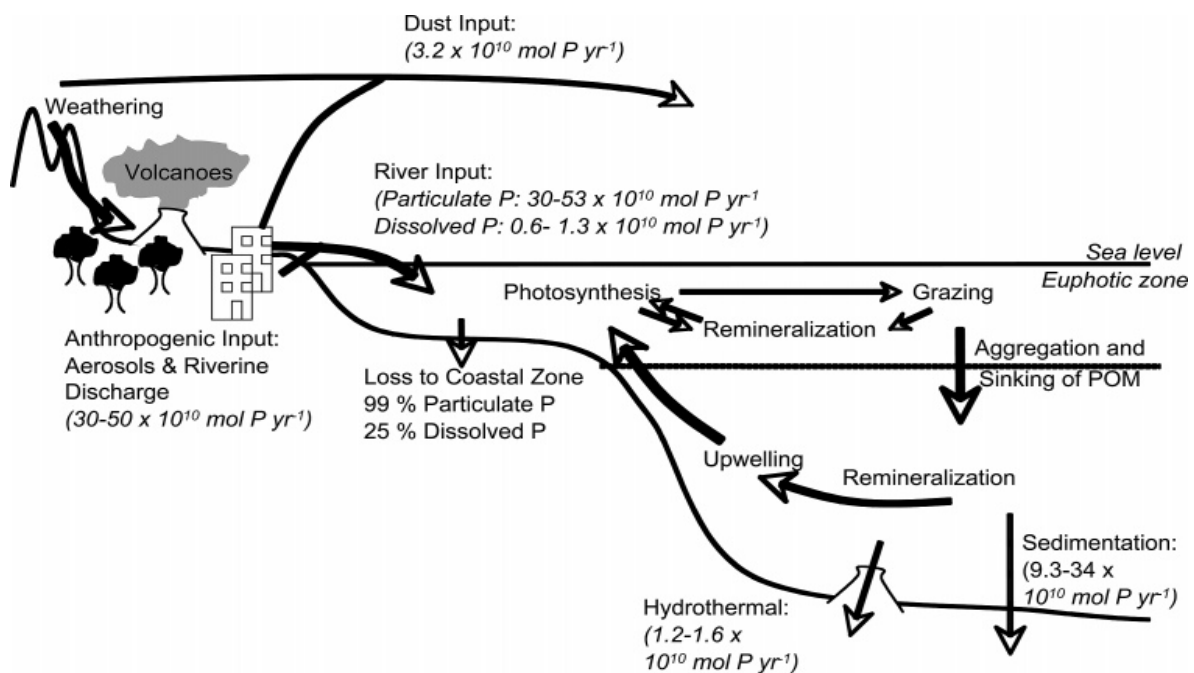


Abb. 2: Der marine Phosphor-Zyklus. Flussraten sind kursiv angegeben und stammen von [Benitez-Nelson, 2000] und [Follmi, 1995]; [Paytan, McLaughlin, 2007].

Desweiteren wird P über atmosphärische Depositionen ins Meer eingetragen. Aerosole, vulkanische Asche und mineralischer Staub stellen eine wichtige P-Quelle für den Ozean dar, die etwa 5% des gesamten preanthropogenen P-Eintrags in den Ozean ausmacht ($3,2 \cdot 10^{10} \text{ M y}^{-1}$) (Abb.2) [Duce et al,1991; Prospero et al, 1996].

Im Abschnitt 2.3 wird näher auf die atmosphärischen P-Quellen und ihre Bedeutung für den Oberflächenozean eingegangen.

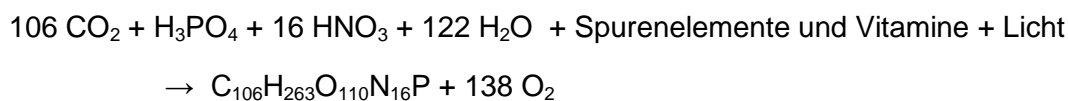
In jüngster Zeit hat anthropogener P (Düngemittel, Abwasser, Bodenerosionen, Viehzucht, Papier- und Zellstoffindustrie, Brandrodung) zunehmend zu einem großen Teil der P-Quelle der Meeresumwelt beigetragen, die effektiv den preanthropogenen Fluss verdoppelt hat. [Paytan, McLaughlin, 2007].

Die dominierende ozeanische Senke für P ist die Abscheidung und Einlagerung in marinen Sedimenten, nach der Transformation von der gelösten in die partikuläre Form (Abb. 2). Eine geringfügige Senke für P ist die Wechselwirkung des Meerwassers mit der ozeanischen Kruste im Zusammenhang mit hydrothermalen Aktivitäten auf dem Grund des Ozeans.

2.2.2 Limitierung von Phosphor im Ozean und Einfluss auf den marinen Kohlenstoffkreislauf

Über geologische Zeitskalen, wird P oft als der ultimative limitierende Makronährstoff in marinen Ökosystemen angesehen [Toggweiler, 1999; Tyrrell, 1999] und beeinflusst damit die Primärproduktion und die Sequestrierung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre in organisches Material [Broecker, Peng, 1982; Delaney, 1998; Follmi, 1996].

Die ozeanischen autotrophen Organismen bilden organischen Kohlenstoff aus CO₂ mit Hilfe von Licht. Dieser Prozess wird als Photosynthese bezeichnet und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Das C/ N/ P-Verhältnis von 106:16:1 ist bekannt als Redfield-Verhältnis [Redfield, 1934; 1958; 1963]. Die Verfügbarkeit von P in marinen Systemen kann folglich großen Einfluss auf den marinen Kohlenstoffkreislauf und die Bindung von atmosphärischem Kohlenstoffdioxid ausüben: Die "biologische Pumpe", ein Prozess, durch den Kohlenstoff aus der euphotischen Zone in die Tiefsee "gepumpt" wird, exportiert den organischen Kohlenstoff (durch die Photosynthese gebildet), in erster Linie als sinkendes partikuläres Material, in die Tiefe (z. B. tote Organismen oder Ausscheidungsprodukte) [Raven, 1999], insofern ausreichend P für die Primärproduktion vorhanden ist.

2.2.3 Phosphor-Zyklus und Phosphor-Konzentrationen innerhalb der Wassersäule

Marines Phytoplankton und autotrophe Bakterien assimilieren gelösten anorganischen P (Orthophosphat, vorwiegend HPO₄²⁻), der biologisch sofort verfügbar ist, für ihre metabolischen Bedürfnisse. Das Phytoplankton wird dann z.B. durch Zooplankton aufgenommen und als gelöster anorganischer und organischer P ausgeschieden

[Cotner, 1992; 2002]. Aufgrund dieser biologischen Aufnahme weisen die DIP-Tiefenprofile in den Ozeanen einen "Nährstoff Trend" auf, in folgender Form:

- In stark geschichteten, oligotrophen Regionen sind die DIP-Konzentrationen in der euphotischen Zone aufgrund der biologischen Aufnahme (Photosynthese, Primärproduktion) in der Regel auf nM Ebene erschöpft [Benitez-Nelson, 2000; Karl, Tien, 1992; Ma et al, 2009].
- Unterhalb der euphotischen Zone finden Remineralisierungs-Prozesse des sinkenden partikulären Materials (mikrobielle Regeneration) statt und überführen einen Teil des organischen Materials durch Hydrolyse in anorganische Substanz (Abb.2). So werden die Nährstoffe (DIP) innerhalb der Wassersäule regeneriert [Patey et al, 2008] und ein Anstieg der DIP-Konzentration mit der Tiefe ist beobachtbar. Ein Maximum in der Konzentration ist oft dort zu sehen, wo die maximale Remineralisierung stattfindet.

Die DOP-Tiefenverteilung im Ozean ist durch hohe Konzentration im Oberflächenwasser gekennzeichnet, wo sich die meisten marinen Lebewesen befinden, welche diese organischen Verbindungen synthetisieren [Karl et al, 2001; Aminot, Kérouel, 2004]. Ein Großteil dieses DOP wird durch Bakterien in der Oberflächenschicht zu DIP hydrolysiert und nur ein kleiner Bruchteil wird in die Tiefsee übertragen. Somit ist die DOP-Konzentration in der Tiefe in der Regel niedriger.

Organisch gebundener P ist zum größten Teil nicht direkt zugänglich für lebende Organismen, da es in dieser Form nicht in die Zelle aufgenommen werden kann. Um aufgenommen werden zu können, muss organischer P (DOP) durch heterotrophe Bakterien zuerst zu Orthophosphat (DIP) umgewandelt werden [Cotner, 1992; 2002].

In weiten Regionen des Ozeans, insbesondere in oligotrophen Oberflächengewässern, liegt ein großer Teil des gelösten P jedoch in Form von DOP vor [Bjorkman, Karl, 1994]. In diesen Regionen kann die Produktivität abhängig sein von der Regeneration der bioverfügbaren Formen des P (DIP) aus gelöster organischer Substanz (DOM) [Clark et al, 1999]. Somit muss zumindest ein Teil dieses organischen Pools labil sein, und die Einbeziehung von DOP Konzentrationen in das gesamt gelöste Nährstoff-Inventar hat wichtige sofortige und langfristige biogeochemische Auswirkungen [Walsh, 1989].

Aufgrund von physikalischen und biologischen Prozessen gibt es in den Ozeanen große zeitliche und räumliche Schwankungen in den Nährstoffkonzentrationen.

Oligotrophe, Nährstoff- und Chlorophyll-arme (Low-nutrient Low-Chlorophyll, LNLC) Oberflächengewässer umfassen ca. 40% der Weltmeere [Patey et al, 2008; 2010]. Dazu zählen unter anderem der Nordpazifische Subtropenwirbel [Karl et al, 2001], der westliche Nordatlantik, die westliche Sargassosee [Wu et al, 2000], das Südchinesische Meer [Ma et al, 2008], sowie das östliche Mittelmeer [Thingstad et al, 2005].

2.3 Atmosphärischer Eintrag von Phosphor in den Ozean

Im Gegensatz zu Stickstoff und Kohlenstoff kann P nicht aus der Atmosphäre gebunden werden, denn es gibt keine natürlichen gasförmigen P-Verbindungen in der Erdatmosphäre. Der gesamte P-Transport erfolgt daher entweder in wässrigen Lösungen oder adsorbiert an Partikel und der gesamte atmosphärische Phosphor (TP) ist in Form von leichten Partikeln vorhanden, die in der Atmosphäre als Suspension vorliegen: die Aerosole [Graham, Duce, 1979]. Die Konzentrationen von TP in der Atmosphäre sind viel niedriger im Vergleich zu anderen Makronährstoffen (nur 2 - 200 ng m⁻³), wodurch der Nachweis erschwert wird [z.B. Schlesinger, 1991].

Atmosphärischer P in den Aerosolen besteht sowohl aus anorganischen, als auch aus organischen Verbindungen, zu etwa gleichen Anteilen [Chen, 2004; Ridame, Guieu, 2002]. Letzere sind bisher nicht gut charakterisiert wurden, anorganischer P in mineralischen Aerosolen ist vorwiegend an Eisenoxide gebunden oder mit Ca, Mg und Al verbunden, von denen bekannt ist, dass sie schwachlöslich sind [Bergametti, 1992].

Mineralische Aerosole oder Staub sind die dominante Quelle von atmosphärischem TP auf globaler Ebene (82%) und sind für etwa 50% des gesamten atmosphärischen Phosphats (PO₄) verantwortlich. Der TP-Anteil im Staub wird auf 720 ppm (kann um mindestens 30% variieren) geschätzt, was ein typischer Wert für die wichtigste Staubquelle (Nordafrika) ist, welche in den Nordatlantik transportiert wird. Während mineralisches Aerosol TP zu einem großen Anteil in der Nähe von staubigen Regionen dominiert, sind andere Quellen nur dann wichtig, wenn die Staubkonzentrationen niedrig sind. In industrialisierten Gebieten, welche weit von den natürlichen Staub Quellen entfernt sind, gibt es andere wichtige atmosphärische TP-Quellen [Mahowald et al, 2008]. Neuere Studien haben hier die Rolle von TP-Emissionen aus Verbrennungsprozessen (fossile Brennstoffe, Biomasse, Biokraftstoffe; 5%), und von primären biogenen Partikel Aerosolen (<10 µm, die direkt an die Atmosphäre abgegeben werden, wie z.B. kleine Stücke von Pflanzen oder Sporen; 12%) hervorgehoben [z.B. Graham et al., 2003 Mahowald et al, 2005a; Baker et al, 2006]. In städtischen Gebieten können auch Quellen des "flüchtigen" Staubs wie z.B. aus dem Bau oder der Straßen-Staub wichtig sein. Da mineralische Aerosole die dominierende P-Quelle für den Ozean darstellt und Staub im Rahmen dieser Arbeit den wichtigsten P-Eintrag im Oberflächenwasser des Atlantiks (in zwei Wüstenregionen) liefert, wird im Folgenden vorwiegend auf diesen näher eingegangen, es sei jedoch erwähnt, dass auch andere atmosphärische P-Spezies (siehe oben) lokal von großer Bedeutung sein können.

2.3.1 Staub-Transport und atmosphärische Prozesse

Mineralischer Staub wird hauptsächlich aus Wüsten-Regionen durch lokale Windereignisse (in Abhängigkeit von Windrichtung, Windstärke und der gesamten meteorologischen Situation) durch äolische Bodenerosion mobilisiert. Der aufgewirbelte Wüstenstaub wird daraufhin mit den Luftmassen zu den Küstengebieten transportiert. Während des Transportes kann Wasser je nach physikalischen Gegebenheiten (Temperatur, Druck, Windgeschwindigkeiten, etc.) auf den Staubpartikeln kondensieren und evaporieren. Weiterhin werden organische Substanzen aus der Atmosphäre adsorbiert und der DOP-Gehalt des Staubes steigt mit der Länge des atmosphärischen Transportes. Die starke UV-Strahlung ist auch von Bedeutung für die Oberflächenbeschaffenheit und damit für die physikalischen und chemischen Eigenschaften (z.B. die Löslichkeit) der Staubpartikel.

2.3.2 Nasse und trockene Deposition von Aerosolen

Der Eintrag von Aerosol-Partikeln in den Ozean kann schnell über Abregnen oder langsam durch gravitationsbedingtes Absinken der Partikel erfolgen.

Wenn Aerosole mit Regentropfen in Kontakt kommen, kann ein Teil des partikulären anorganischen P zu Orthophosphat gelöst werden. Im Fall der Staub-Events, die mit einer signifikanten Menge von Regen verbunden sind (nasse Deposition), wird die Haupt-Auflösung von P in der Luftsäule auftreten. Für Staub-Events die mit nur wenigen Tropfen Regenwasser auftreten (trockene Deposition), wird die wichtigste Auflösung in der Oberfläche des Meeres stattfinden [Ridame, Guieu, 2002; Loye-Pilot, Martin, 1996].

2.3.3 Löslichkeit von Phosphat aus Aerosolen

Die Löslichkeit von TP variiert stark in Abhängigkeit von der Art des Aerosols. Im Mittelmeerraum ist der auswaschbare Anteil an anorganischem P 8-25%; 10% für Staubstürme und 50-100% für Europäische Aerosole der Umgebung [Ridame, Guieu, 2002]. In Profilen des Atlantischen Ozeans liegt die durchschnittliche Aerosol-P-Löslichkeit bei ~ 32%, mit der Mittleren Sahara-P Löslichkeit von ~ 10% [Baker et al, 2006].

Mineralische Aerosole enthalten demnach 10% löslichen P, während angenommen wird, dass andere Quellen von TP zu 50% löslich sind, mit Ausnahme der vulkanischen Aerosole, welche schätzungsweise zu 100% löslichen P enthalten.

2.3.4 Anthropogener Einfluss

Vorausgesetzt, dass fossile Brennstoffe ausschließlich und Verbrennung von Biomasse zu 90% anthropogenen sind, tragen die global gemittelten anthropogenen Einträge 5% des gesamten TP und 15% des PO_4 bei. Über weite Teile des Globus trägt der Menschen 10-50% der atmosphärischen TP Konzentrationen bei [Mahowald et al, 2008].

Für Ozean-Regionen ist das PO_4 aus anthropogenen Aktivitäten wahrscheinlich noch wichtiger, da vom Menschen verursachte Emissionen von P tendenziell besser löslich sind. Die global gemittelte lösliche P- oder Phosphat-Quelle wird auf $0,24 \text{ Tg P a}^{-1}$ geschätzt mit 14% anthropogenen Ursprungs. In einigen Regionen, die durch die Industrialisierung oder Verbrennung von Biomasse stark beeinflusst sind, kann die anthropogene Komponente 50% der TP Abscheidung über den oligotrophen Ozeanen ausmachen [Mahowald et al, 2008].

2.3.5 Bedeutung des atmosphärischen Phosphors für den oligotrophen Oberflächenozean

Es ist bekannt, dass die Atmosphäre ein wichtiger Transportweg für viele Nährstoffe wie Phosphor, Stickstoff und Eisen ist, die über mineralischen Staub von den Kontinenten in die Oberflächen der Ozeane transportiert werden [Duce et al, 1991; Prospero et al, 1996; Buck et al, 2006]. Wie bereits erwähnt, sind große Teile des Ozeans Phosphor limitiert und somit ist der staubbedingte Phosphat-Eintrag, vor allem in küstenfernen Regionen, wo andere Einflüsse gering sind, von großer Bedeutung. Aerosole stellen eine Quelle von P für das Oberflächenwasser dar und spielen eine Rolle bei der biologischen Aktivität, besonders in oligotrophen Gebieten, und somit auch im P-Kreislauf [Ridame, Guieu; 2002].

Unter oligotrophen Bedingungen wird die biologische Produktion P-limitiert und die Atmosphäre wird zur Haupt-Quelle für P in der Deckschicht [Paytan, McLaughlin, 2007].

Auf der Skala der oligotrophen Saison, sind die Einträge von DIP aus mineralischem Staub vernachlässigbar klein im Vergleich zu der neuen Produktion in den produktiven Schichten. Auf der Event-Zeitskala, kann die Produktion, die durch „Staub-DIP“ hervorgerufen wird bis zu 14% der gesamten Primärproduktion in der durchmischten Oberflächenschicht ausmachen [Ridame Guieu; 2002].

Staubeinträge stehen jedoch im Verdacht für den Phosphat-Mangel in mehreren LNLC-Regionen verantwortlich zu sein. Eine Erklärung von [Krom et al, 1991] für die P-Limitierung, ist, dass Staub-DIP aus der Wassersäule durch Adsorption entfernen kann [Pulido-Villena, Rérolle, Guieu, 2010]. In der Tat erhalten jene Regionen wichtige Einträge von eisenhaltigem Staub und zeigen erhöhte N_2 -Fixierungsraten. Dies wiederum erhöht den N-Pool und schiebt das System in Richtung der P-Limitierung [Wu et al, 2000]. Diese Hypothese würde erklären, warum der Nordatlantische Tropenwirbel (stark durch Sahara-Staub-Depositionen beeinflusst) niedrigere Phosphat-Konzentrationen zeigt als sein südliches Gegenstück [Mather, Woo, 2008].

Neben Eisen enthält Sahara-Staub partikulären P und es kann daher zu einem beträchtlichen Eintrag von P in die Oberflächengewässer von LNLC-Regionen kommen. Diese Einträge des atmosphärischen P fördern die Fixierung von atmosphärischem N_2 , das im Gegenzug die neue Produktion in der Oberflächenschicht verbessern kann

[*Ridame, Guieu, 2002*]. Diese P-Quelle wurde sowohl durch Felddaten von atmosphärischen P-Flüssen die mit Staub-Ereignissen assoziiert wurden [z.B. *Bergametti, 1992*], als auch durch in vitro Löslichkeitsversuche von Aerosolen in Meerwasser nachgewiesen [*Baker et al, 2006*]. Die mögliche Freisetzung von DIP und DOP aus Aerosolen tritt auf nM Ebene auf.

Um nun das biogeochemische Verhalten von P in diesen Systemen verstehen zu können, ist es wichtig, die Phosphat-Konzentrationen genau zu bestimmen [*Ma et al, 2009*].

Bisher haben methodische Einschränkungen die Quantifizierung des Düngungspotentials von mineralischem Staub in den P-armen ozeanischen Systemen jedoch verhindert. Der Effekt ist demnach bisher erst wenig erforscht und verstanden [*Pulido-Villena, Rérolle, Guieu, 2010*]. In den vergangenen Jahren wurden jedoch neue analytische Methoden entwickelt, die im Folgenden erörtert werden sollen.

2.4 Chemische Analysemethoden

Die DIP- und DOP-Konzentrationen liegen im Allgemeinen oftmals unterhalb der Nachweisgrenze (Limit of detection, LOD) von konventionellen kolorimetrischen Analysemethoden (~ 30 - 50 nM) [*Paytan, McLaughlin, 2007*].

In den letzten Jahren sind neue Techniken entwickelt worden, um der Herausforderung P im Bereich nM Konzentrationen im Meerwasser und anderen natürlichen Gewässern bestimmen zu können, zu begegnen [*Patey et al, 2008*].

2.4.1 Phosphor-Molybdänblau Methode

Für die Analyse von Phosphat in wässrigen Proben bildet [*Murphy und Rileys, 1962*] Phosphor-Molybdänblau (P-MB) Methode die Grundlage für die Mehrheit der Methoden, aufgrund ihrer geringen Anfälligkeit für Störungen.

SRP ist das Phosphat, welches unter Verwendung dieser P-MB-Technik gemessen wird und umfasst Orthophosphat und eine kleine Menge Säure hydrolysierbarer organischer P-Verbindungen [*Karl, Tien, 1992*]. Orthophosphat (PO_4^{3-}) reagiert mit Ammoniummolybdat unter sauren Bedingungen zu 2-Molybdophosphat (Heteropolysäure, Phosphor-molybdänsäure), einem gelben Komplex (Abb.3, Gl. Nr.2).

Dieser Komplex wird entweder durch Ascorbinsäure oder Zinnchlorid in Gegenwart von Kaliumantimonyltartrat reduziert und ergibt den farbintensiven Phosphor-Molybdänblau-Komplex (Abb.3, Gl. Nr.3), dessen Absorption bei 660 - 880 nm spektrometrisch bestimmt wird.

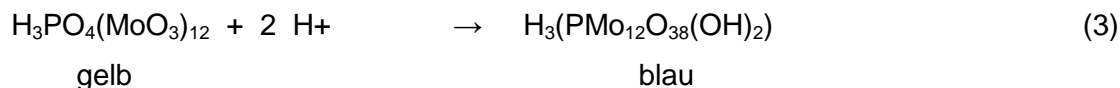
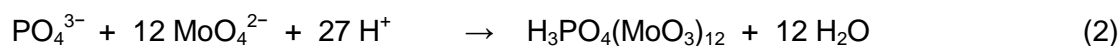
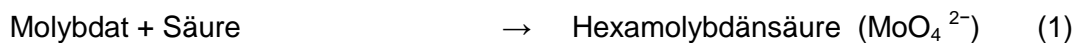


Abb. 3: Reaktionsgleichungen der Phosphor-Molybdänblau Methode nach [Koroleff, 1969].

Antimon ist keine Voraussetzung für die Bildung des P-MB-Komplexes, aber seine Anwesenheit führt zu einer schnelleren Bildung des endgültigen Produkts, welches das Element in einem 1:2 P: Sb-Verhältnis enthält [Li, Hansell, 2008].

Die etablierte MB-Methode ist einfach durchführbar, gut automatisierbar [Patey et al, 2010] und bietet Analysen mit einer Genauigkeit von etwa 1% RSD. Jedoch wird die Empfindlichkeit durch die Verwendung von herkömmlichen 1 cm Zellen begrenzt [Gimbert et al, 2007]. Die wichtigste Einschränkung ist daher, dass das LOD etwa 30 nM Phosphat beträgt, was bedeutet, dass in oligotrophen Ozeanregionen Schwankungen in nM Phosphat-Konzentrationen unbemerkt passieren. So ist die P-MB-Methode, ohne Unterstützung von anderen Techniken, ungeeignet für die Quantifizierung von SRP auf nM Ebene. Dadurch wurden viele Methoden für die Spurenanalytik von SRP entwickelt, einschließlich der Optimierung und Änderung der P-MB-Methode zur Verbesserung ihrer Empfindlichkeit [Patey et al, 2008]. Aufkonzentrieren des Analyten (MAGIC) [Ma et al, 2008; Karl, Tien, 1992] und Erweiterung der Weglänge der Detektionszelle (LWCC-Spektrometrie) sind die beiden effizientesten Techniken [Patey et al, 2010].

2.4.2 Pre-Konzentrations Ansatz: MAGIC-Methode

Die wahrscheinlich am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung von nM Phosphat-Konzentrationen ist das von [Karl und Tien, 1992] entwickelte Magnesium induzierte Kopräzipitationsverfahren (MAGIC).

Die MAGIC-Methode arbeitet mit der Vorkonzentration (Anreicherung) von nM Phosphat in Meerwasser-Proben vor der konventionellen Analyse [Karl und Tien, 1992; Wu et al, 2000]. Die Zugabe von Natronlauge zu der Wasserprobe induziert die Fällung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Orthophosphat wird quantitativ aus der Lösung durch Adsorption an den Niederschlag (Co-Fällung) entfernt, der durch Zentrifugieren gesammelt und anschließend in einem minimalen Volumen verdünnter Salzsäure gelöst wird. Phosphat wird daraufhin mit dem Standard-MB-Protokoll bestimmt [Patey et al, 2010]. Niedrige Nachweisgrenzen (LODs von 0,2 nM PO_4^{3-}) und hohe Präzision, kombiniert mit der Anforderung von nur grundlegenden Laborinstrumenten, haben dazu geführt, dass die Technik weite Anerkennung erfährt.

Dennoch umfasst das MAGIC-Verfahren mehrere manuelle Schritte und ist daher anfällig für Kontaminationen. Die Methode ist unvermeidlich arbeitsaufwändig, zeitintensiv und unbequem für die Routineanalysen auf See. Sie eignet sich nicht zur Automatisierung und erfordert außerdem relativ große Probenvolumina (bis zu 250 mL) zur Erreichung eines hohen pre-Konzentrations-Faktors [Patey *et al*, 2008].

2.4.3 Verbesserung der Detektions-Technik: LWCC-Methode

Ein einfacherer Weg zur Verbesserung der Empfindlichkeit der Spektrometrie ist die Steigerung der optischen Weglänge der Messzelle.

Die eingeführte Technik der liquid waveguide capillary cell (LWCC) [Zhang und Chi, 2002; Patey *et al*, 2008] bietet hier eine einfache und effiziente Alternative für nM DIP-Messungen und wurde erfolgreich in einer Reihe von Feldstudien angewandt [z.B. Krom *et al*, 2005; Pulido-Villena, Rérolle, Guieu, 2010].

Zunächst wurden lange Glaskapillaren mit Aluminium-Folie beschichtet, um sie intern reflektierend zu machen. Das Lambert-Beer-Gesetz besagt, dass die Absorption proportional zur Weglänge der Zelle ist, aber diese langen Weglängen Zellen erlitten wie gewöhnlich Nicht-Linearität und eine Abschwächung der Lichtquelle [Johnson, 1985; 1971]. In jüngerer Zeit wurden daraufhin Quarzkapillaren entwickelt, die mit einem flexiblen Teflon-Fluorpolymer-Material (AF-2400, Dupont) [Chen *et al*, 1992] beschichtet sind und welche einen geringeren Brechungsindex (1,29) als den von Wasser (1,33) sowie von Meerwasser (1,34) haben. Somit ist die Totalreflexion von Licht innerhalb der Kapillare gewährleistet und eine lange Absorptionszelle geschaffen. Das führt letztlich zu einer Verbesserung der Sensitivität (1-2 Größenordnungen) und Nachweisgrenzen (bis zu 0.5 - 1 nM) im Vergleich zu konventionellen spektroskopischen Techniken [Gimbert *et al*, 2007a; Patey *et al*, 2010].

Die Flüssig-Lichtleitfaser-Kapillar-Zellen (LWCC) sind kompakt, in verschiedenen Längen bis zu 5 m erhältlich, und leiden nicht unter der gleichen Lichtschwächung oder den Nicht-Linearitäts Problemen wie die früheren Glaskapillaren.

Einer der größten Vorteile der Verwendung von LWCCs ist außerdem, dass die Einfachheit der Standard spektrometrischen Analyse beibehalten wird [Ma *et al*, 2009].

2.4.4 Interferenzen der Phosphor-Molybdänblau Methode

Die P-MB-Methode leidet unter einer Reihe von Störungen: die sauren Reaktionsbedingungen hydrolysieren Pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) und einige organische P-Verbindungen. Außerdem bilden Silikat ($Si(OH)_4$) und Arsenat (As^{5+} bzw. AsO_4^{3-}) ähnliche Molybdat-Heteropolysäure-Verbindungen mit einem vergleichbaren Absorptionsspektrum, wie das des P-MB-Komplexes, welche zu dem Detektionssignal beitragen [Neves *et al*, 2008] und was wiederum zu einer Überschätzung von Orthophosphat-Konzentrationen führt.

[Zhang *et al*, 1999] haben eine detaillierte Analyse der Silikat-Störungen in Phosphat-Analysen durchgeführt. Sie wiesen darauf hin, dass Silikat-Störungen unter optimalen Reaktionsbedingungen minimiert werden könnten um gleichzeitig die Sensibilität für Phosphat zu maximieren. Diese Empfehlungen besagen unter anderem: dass der endgültige Reaktions-pH-Wert bei Raumtemperatur (Silico-MB wird bevorzugt bei hohen Temperaturen von z.B. 40 - 65°C gebildet [Zhang *et al*, 1999]) auf ≤ 1 eingestellt wird, dass das Molverhältnis von Schwefelsäure zu Molybdat $[H^+] / [MoO_4^{2-}] \sim 70$ beträgt und dass Kaliumantimonyltartrat zugefügt wird [Zhang *et al*, 1999].

Die Bildung des blauen Arsenomolybdat-Komplexes erfolgt bei Raumtemperatur viel langsamer als die Bildung des Phosphormolybdän-Komplexes (ca. 90 min versus 5 min) [Neves *et al*, 2008; Ruzicka *et al*, 1975; Auflitsch *et al*, 1997].

Allerdings wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Arsenomolybdat-Komplexbildung durch Phosphat-Ionen katalysiert, und schon bei 50 nM L⁻¹ Phosphat kann das gesamte Arsenat reagieren [Koroleff, 1999]. Die Arsenat-Interferenz skaliert linear mit den Phosphat-Konzentrationen, was zu einer Überschätzung der SRP-Konzentrationen von $4,6 \pm 1,4\%$ für eine angenommene typische Seewasser-Arsenat-Konzentration von 20 nM führt. Folglich ist das Ausmaß der Störung ein konstanter Anteil der Phosphatkonzentration (5 - 50 nM PO₄³⁻) [Patey *et al*, 2010].

Die meisten Phosphat-Messungen, insbesondere die automatisierten Techniken, beinhalten keine Korrektur für Störeffekte [Karl *et al*, 2002]. Dies schafft Unsicherheit beim Vergleich von Datensätzen, vor allem bei niedrigen Phosphat-Konzentrationen.

Die Arsenat- und Silikat-Störungen variieren stark zwischen den analytischen Ansätzen, die für nM SRP Analysen verwendet werden. Die Vielfalt der Ergebnisse für verschiedene Systeme unterstreicht die Bedeutung der Bewertung von Arsenat-Interferenzen für jedes neu entwickelte analytische Set-up [Patey *et al*, 2010].

Unter den herrschenden Versuchsbedingungen (pH >1, Raumtemperatur) sind die Arsenat- und Silikat-bedingten Interferenzen nahezu auszuschließen. Daher findet im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchung dieser Störungen statt.

3 Material und Methoden

In diesem Abschnitt werden die Probenahme und -Lagerung der Seewasser- und der Aerosol-Proben beschrieben. Weiterhin wird das durchgeführte Leaching-Experiment erläutert und die verwendete analytische Methode, sowie der Aufbau des Experiments werden dargestellt.

3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte während der Polarstern Expedition ANTXXVI-4 von Punta-Arenas (Chile) bis Bremerhaven in der Zeit vom 07.04.2010 bis zum 17.05.2010 unter der Fahrtleitung von Prof. Dr. Arne Körtzinger (IFM-GEOMAR). Jeden zweiten Tag wurden simultan atmosphärische Aerosol- und Oberflächenwasser-Proben entlang der Route des Forschungsschiffes, aus verschiedenen Regionen, zur Analyse auf See und im Labor an Land gesammelt (Fahrtroute und Stationen siehe Abb.4).

3.1.1 Seewasser-Proben

Neben Phosphor sollten aus einem Probensatz auch noch drei weitere Parameter bestimmt werden: Al, Fe und Ti und auch für diese Spurenmetalle muss die Kontaminationsgefahr möglichst gering gehalten werden, deswegen wurden zur Seewasserprobenahme 4 Teflon beschichtete 8 L PVC General Oceanics (Miami, Florida, USA) GO-FLO Flaschen an dem Kevlarseil des FS Polarstern, eingesetzt. Die GO-FLO-Flaschen wurden direkt nach dem Sampling in den IFM-GEOMAR Reinluft Container (Klasse 5 HEPA filtrierte Luft Umgebung) gebracht und das Seewasser (im Folgenden SW) wurde unmittelbar mit einem Stickstoff-Überdruck (0,2 bar) über einer 0,2 µm Sartobran Membran (Sartorius, Deutschland) filtriert. Im Anschluss wurden die Proben bei -40°C bis zur Analyse an Land eingefroren.

Auf der ANTXXVI-4 Expedition gab es zwei Typen von GO-FLO-Stationen: die Oberflächenstationen (12 Stück), bei denen Wasserproben mit einem GO-FLO aus 25 m Tiefe genommen wurden, und die tiefen Stationen (5 Stück), bei denen zwei Casts mit je vier GO-FLOs gefahren wurden. Der erste Cast wurde auf bis zu 100 m und der zweite, tiefere auf bis zu 400 m Tiefe gebracht. Details über alle GO-FLO Stationen, die beprobt wurden, können in Tabelle V im Tabellenanhang gefunden werden.

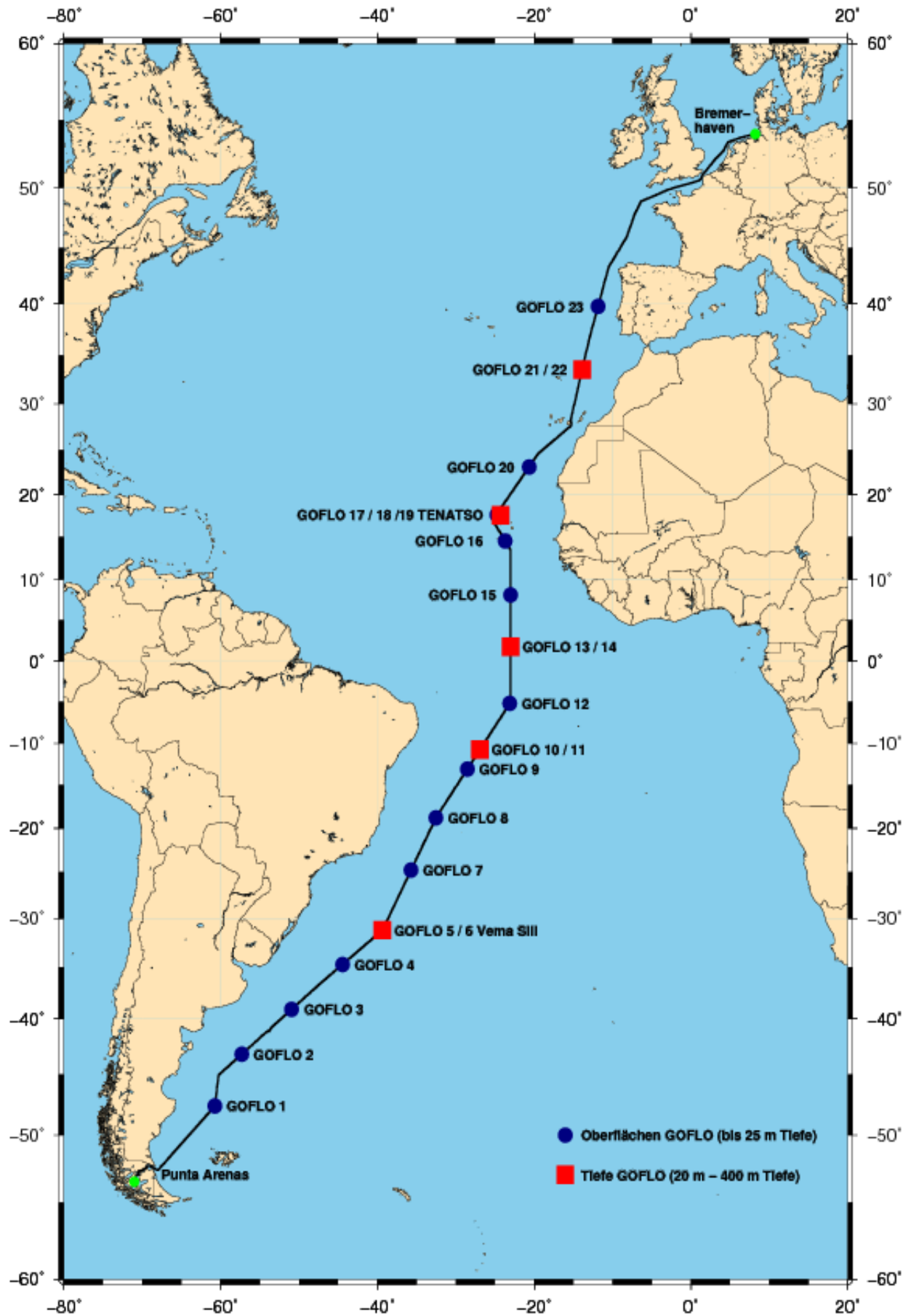


Abb. 4: Karte der Expeditions-Route ANTXXVI-4 : Beprobte GO-FLO Stationen.

3.1.2 Aerosol-Proben

Es wurden insgesamt 16 Aerosol-Proben entlang der Expeditions-Route genommen, von denen die Probenahme etwa einen Tag vor der jeweiligen GOFLO-Station begann und ca. einen Tag nach der Station endete und somit über die Stationen hinweg statt fand (Details in Tabelle VIIIa und b im Tabellenanhang).

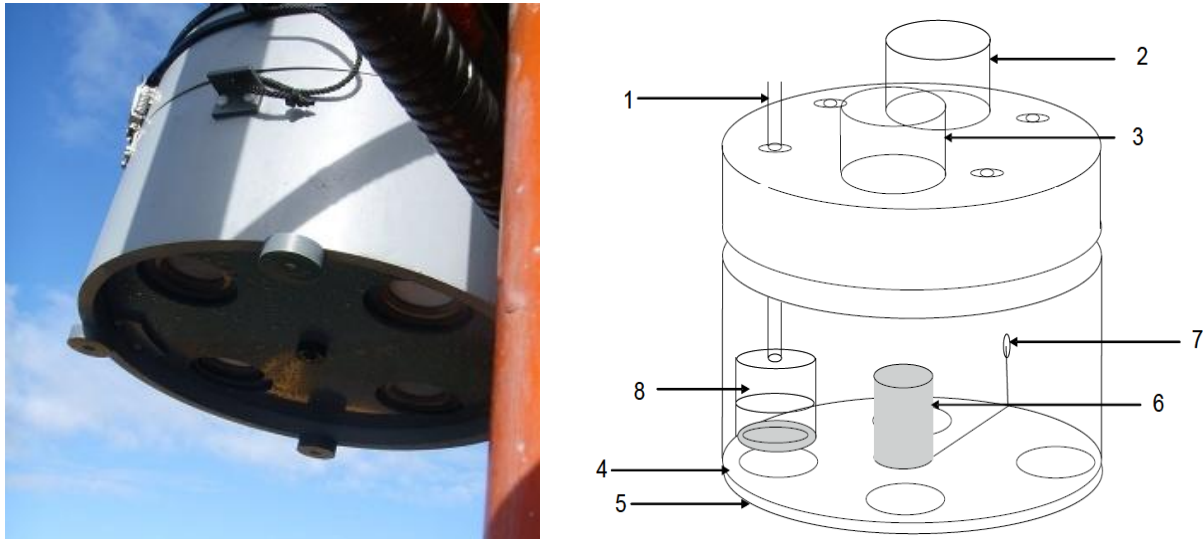


Abb. 5: Aerosolkollektor des Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (CNRS-FRANCE) Links: Im Einsatz auf einem Forschungsschiff; rechts: Funktionsweise: 1: Luftschlauch zwischen Filterhaltern und Pumpe, 2: Eintritt der Luft, 3: Austritt der filtrierte Luft, 4: Scheibe mit vier Öffnungen für Aerosolfilter, 5: Rotierende Scheibe zum Schließen und Öffnen, 6: Motor für Scheibe 5, 7: Kontrollkabel zum Computer, 8: Filterhalter.

Die Probenahme erfolgte mit einem Aerosolkollektor, der auf dem höchsten Deck des FS Polarstern platziert wurde um Kontaminationen durch Schiffsabgase zu vermeiden. Der Aerosolkollektor wurde am Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (CNRS-FRANCE) entwickelt und erlaubt eine sichere Sammelbeprobung von Aerosolen für Spurenelement-Untersuchungen in Gebieten niedriger Staubkonzentrationen [Wagener et al., 2008a]. Er sammelt Aerosol-Proben auf vier separaten 47 mm 0,4 μm Polycarbonate Nucleopore Filtern mit einer Pumprate von $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Die Menge der tatsächlich durchgepumpten Luft wird über Volumenzähler bestimmt.

Die relative Windrichtung und -geschwindigkeit wird kontinuierlich gemessen und die Probenahme findet nur statt, wenn der Wind aus der Fahrtrichtung kommt, mit einer Mindestgeschwindigkeit von 1 m s^{-1} um die Kontamination durch die Schiffsabgase zu vermeiden.

3.2 Lagerung

Proben-Handhabung und -Lagerung sind wichtige Bestandteile in Nährstoff Studien.

Da sich die Konzentrationen der Nährstoffe in unkonservierten Meerwasserproben teilweise sehr drastisch durch physikalische, chemische und biologische Prozesse ändern, müssen die Proben unmittelbar an Bord analysiert oder in der Weise konserviert werden, dass die Konzentration ohne Beeinträchtigung, bis zum Zeitpunkt der Analyse an Land, erhalten bleibt. Für die Stabilisierung von Nährstoff-Konzentrationen in Meerwasserproben und die anschließende Lagerung, kommen zunächst mehrere Methoden in Frage, wie z.B. das Vergiften mit Quecksilber(II)chlorid mit anschließender kühler, dunkler Lagerung [Kremling, Wenck, 1986], Autoklavieren und Pasteurisieren [Aminot, Kérouel, 1996] oder Filtrieren und Einfrieren [Dore et al, 1996]. Anforderungen an die Methode sind hierbei vor allem, dass die Methode einfach anwendbar, schnell durchführbar und mit möglichst geringem apparativen und räumlichen Aufwand verbunden sein muss. Nach Möglichkeit sollten zudem Chemikalien-Zugaben vermieden und auch die Kontaminierungsgefahr sollte so gering wie möglich gehalten werden. Es gibt viele gegenläufige Meinungen zur Auswahl der geeigneten Lager-Methode, jedoch scheint die Technik des Filtrierens und Gefrierens bei -20 bzw. -40°C in Polyethylen-Flaschen für die Wahrung der niedrigen Phosphat-Konzentrationen am besten geeignet [Dore et al, 1996].

3.3 Leaching-Experiment

Bereits an Bord des FS Polarstern wurden die Aerosol-Proben im Zuge von Löslichkeits-Experimenten (Leaching-Protokoll; [Buck et al, 2006]) in frisch gesammelten, 0,2 mm filtrierten (Sartorius Sartobran 300 Filter) Oberflächen-SW-Proben und parallel in Milli-Q Wasser (im Folgenden MQ) gelöst, um die Bedeutung von atmosphärischen und ozeanischen Prozessen für die Auflösung von atmosphärischen Partikeln der untersuchten Elemente (P, Al, Fe, Ti) und ihre „unmittelbare“ Löslichkeit zu bewerten.

Die Aerosol-Proben, welche sich auf den 0,4 µm Polycarbonate Nucleopore Filtern (Replikate) befanden, wurden gelöst, indem sie 200 mL filtriertem SW bzw. MQ für ca. 20 s ausgesetzt wurden (Vakuum). Laut [Buck et al, 2006] werden 99% der löslichen Anionen (Fe & Al) in den ersten 100 mL Wasser gelöst, so dass dieses Volumen ausreichen würde, zumal P eine höhere Löslichkeit besitzt. Dennoch wurden 200 mL verwendet, um ein ausreichend großes Probevolumen für alle vier zu analysierenden Parameter zu gewährleisten. Aus dem Löslichkeits-Experiment ergaben sich für jede der 16 Aerosol-Proben vier wässrige Proben, welche bei -40°C bis zur Analyse an Land eingefroren wurden. Bei den vier Proben handelt es sich um:

- LEX SW DIP (Leach in SW zur DIP-Bestimmung)
- BLEX SW DIP (Before LEX, reines filtriertes SW)

- LEX MQ TDP (Leach in MQ zur TDP Bestimmung)
- LEX MQ DIP (Leach in MQ zur DIP Bestimmung).

Die Bestimmung der DOP-Konzentrationen erfolgt als Differenzbildung der LEX MQ TDP und LEX MQ DIP Werte und wird aus MQ-Lösungen bestimmt.

Dies erfolgt, da kleine Unterschiede zwischen DIP und DOP in den Aerosol-Proben vermutet werden und da schätzungsweise relativ viel DOP im Oberflächen-SW vorhanden ist.

Zudem ist SW variabel in Temperatur, pH-Wert, Salinität und der Ionen-Zusammensetzung, so dass der Einsatz von MQ reproduzierbar ist und einen einfacheren Vergleich zwischen unterschiedlichen Ozean-Regionen, sowie eine einfachere Standardisierung zwischen verschiedenen Forschungsgruppen ermöglicht.

3.4 Analytische Arbeit

3.4.1 Allgemeine Informationen

Kontamination ist eine wichtige Angelegenheit in der P-Bestimmung.

Um Verunreinigungen zu vermeiden, müssen die Probeflaschen, alle zu verwendenden Reagenzien-Flaschen und Volumenmessgeräte vor dem Gebrauch sorgfältig mit verd. HCl (1%) gereinigt (Einweichen über Nacht) und anschließend gründlich mit MQ gespült werden. Alle Ansäuerungs- und Spülschritte werden mit ca. 6 M Quarz destillierter Salzsäure (Q-HCl) durchgeführt.

Das in dieser Arbeit verwendete de-ionisierte Wasser ist Millipore suprapur Milli-Q Wasser (Millipore Co., MA, USA). Alle Lösungen und Reagenzien werden damit angesetzt.

Bei dem natürlichen SW mit niedrigen P-Konzentrationen (im Folgenden LPSW), was als Matrix für die Standard-Lösungen benutzt wird, handelt es sich um Oberflächen-SW des Nordost Atlantiks, was auf der Forschungsreise M80-2 gesammelt, über einen 0,2 µm cartridge Filter (Sartobran 300, Sartorius) filtriert und bei Raumtemperatur in einem 20 L Ballon gelagert wurde. Alle Reagenzien sind von analytischer Reinheit und werden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Die Lösungen werden bei 4°C im Kühlschrank gelagert, wenn sie nicht in Gebrauch sind.

3.4.2 Bestimmung von gelöstem anorganischen Phosphat (DIP)

Die zugrunde liegende chemische Analysemethode für die Bestimmung von DIP, ist eine Abwandlung der manuellen kolorimetrischen MB-Methode von [Murphy und Riley, 1962], die bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde.

Protokoll für DIP- Konzentrationsbestimmung**Standards**

- Stammlösung ($10 \text{ mM L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$) : 1,361 g getrocknetes KH_2PO_4 (65°C , 72 h) in 1000 mL MQ zur Lösung bringen
- Zwischenverdünnung ($10 \mu\text{M L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$) : 100 μL $10 \text{ mM L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ Stammlösung + 100 μL Q-HCl in 100 mL MQ lösen.
- Arbeitsstandards: Verdünnung der Zwischenverdünnung mit MQ oder LPSW: 0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 400 und 500 nM L^{-1}

Reagenzien und Lösungen

Nach dem Ansetzen kühl und dunkel in PE-Flaschen lagern; einige Wochen stabil:

- Schwefelsäure (5 N): 70 mL konz. H_2SO_4 in 400 mL MQ geben und auf 500 mL mit MQ auffüllen
- Ammoniumheptamolybdat: 20 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in 500 mL MQ lösen
- Kaliumantimonyltartrat: 1,5 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 500 mL MQ lösen
- SDS: 1 g Natriumdodecylsulfat in 1000 mL MQ lösen

Täglich frisch ansetzen, unbedingt Reihenfolge beachten:

- Mischreagenz I: (Für ca. 20 Proben à 45 mL): 15 mL Ammoniummolybdatlösung
50 mL 5N H_2SO_4
5 mL Kaliumantimonyltartratlösung
- Mischreagenz II (bei 4°C ca. 30 d stabil): 1,8 g Ascorbinsäure in
50 mL SDS-Lösung und
50 mL MQ lösen

Messen

- 45 mL Probe + 3,5 mL Mischreagenz I + 1,5 mL Mischreagenz II oder:
10 mL Probe + 0,777 mL Mischreagenz I + 0,333 mL Mischreagenz II
- Blank: MQ bzw. LPSW + Mischreagenz I
- Nach Mischreagenz II Zugabe: 30 min warten und Absorption bei 710 nm messen

Abb. 6: Protokoll für die DIP- Konzentrationsbestimmung.

3.4.2.1 Reagenzien, Lösungen und Probenvorbereitung

Die verwendeten Reagenzien und Probenvorbereitung ist in dem oben stehenden Kasten (Abb.6) in Form eines Protokolls gegeben. Zwei separate Mischreagenz-Lösungen werden anstelle eines einzigen Reagenz verwendet, da diese stabiler sind.

3.4.2.2 Analytisches System und Handhabung

Das verwendete Instrument (Foto Abb.7; schematischer Aufbau Abb.8) besteht aus mehreren einzelnen Komponenten. Das Herzstück bildet eine 1 m-LWCC mit 550 μm internem Durchmesser und 250 μL Innenvolumen (World Precision Instruments, WPI Inc., Sarasota, FL, USA) (Abb.8). Einer peristaltische Pumpe (Dynamax), die mit einem Tygon-Schlauch bestückt ist (Farbcode: gelb-gelb), fördert kontinuierlich die Probe bzw. Spüllösung mit einer Flussrate von 1 mL min^{-1} in die LWCC und den Detektor (Abb.8).

Die UV/VIS/NIR-Wolfram-Halogenlampe und das miniaturisierte USB4000 VIS-NIR Spektralphotometer mit Anschlüssen für Glasfaserkabel (Ocean Optics Inc., FL, USA), welches kontinuierlich die Absorption bei geeigneter Wellenlänge in der LWCC detektiert, sind über zwei Glasfaserkabel mit der LWCC verbunden (Abb.8). Die SMA-terminierten Glasfaserkabel (QP400-2-VIS/NIR, 400 μm Durchmesser, Ocean Optics Inc. FL, USA) ermöglichen die Übertragung des Lichts zu und von der LWCC. Die Proben werden manuell, über einen 1,0 mm i.D. Teflonschlauch, in das Gerät eingeführt. In 1 h, können sieben Proben analysiert werden (5 min Messen + insges. 4 min Probewechsel und Schläuche-spülen pro Probe).

Die Messung der Absorption erfolgt in Abhängigkeit der Zeit und wird mit der Software „Spectrasuite“ von Ocean Optics im Modus „Stripchart“ aufgezeichnet. Die Standard-Wellenlänge für das P-MB-Verfahren ist 880 nm. Jedoch ist die Übertragung von Licht dieser Wellenlänge in einer 1m-LWCC, durch die Absorption von fern-rot Wellenlängen durch das Wasser nur geringfügig. Dieses Phänomen schließt die Verwendung von LWCC-Spektrometrie mit wässrigen Lösungen bei Wellenlängen größer als ca. 750 nm aus [Patey et al, 2010]. Aus diesem Grund wird P-MB mit Hilfe einer weniger intensiven Absorptionswellenlänge von 710 nm bestimmt. Eine weitere allgemeine Beschränkung der P-MB-Technik ist das Fehlen einer geeigneten Referenzwellenlänge für die Korrektur von Intensitätsschwankungen.

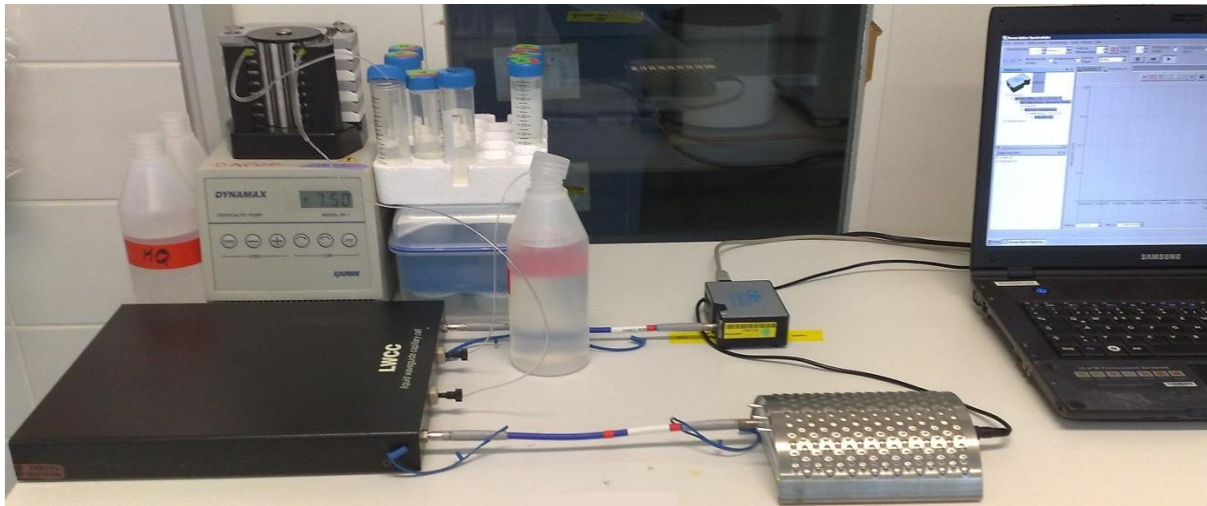


Abb. 7: Foto des Versuchsaufbaus im Reinluft-Labor des IFM-GEOMAR (FB2,CH).

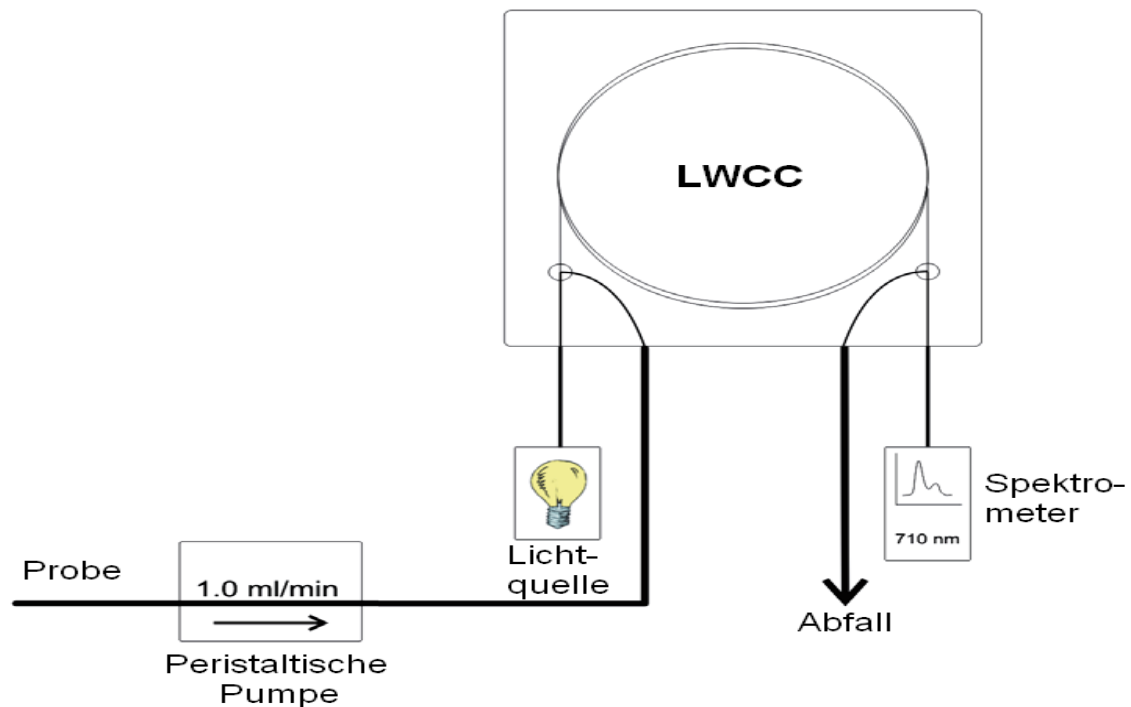


Abb. 8: Schematischer Versuchsaufbau des 1 m-LWCC Spektrometers. Design basiert auf [Patey et al, 2008], Flussrate in ml/min. Bauteile der Apparatur: 1 m LWCC mit 550 μm internem Durchmesser und 250 μL Innenvolumen (World Precision Instruments, Sarasota, FL, USA); Peristaltikpumpe (Dynamax) ausgestattet mit Tygon-Schlauch; Miniatur- Wolfram-Halogenlampe (LS-1 Ocean Optics Inc., Orlando, USA) ; Miniatur USB4000-Glasfaser-Spektrometer (Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, USA) ; 2 SMA-QP400-2-VIS/NIR Glasfaser Kabel mit 400 μm Durchmesser (Ocean Optics Inc., FL, USA); 1,0 mm i.D. Teflonschlauch für die Reagenzleitungen.

3.4.2.3 Kalibrierung und Standards

Die Kalibrierung des DIP in der Analyse von MQ- und SW-Proben erfolgt über Regression mit Standard-P-Lösungen. Die P-Standard-Stammlösung ($10 \text{ mM L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$) wird durch Auflösen von 1,361 g getrocknetem (65°C , 72 h) analytisch reinem KH_2PO_4 in 1000 mL destilliertem Wasser in einem 1 L Glas-Messkolben hergestellt. Nach dem Lösen wird diese Stammlösung sofort in 500 mL Glas-Flaschen überführt und dunkel gelagert.

Die weiteren Verdünnungen (Zwischenverdünnung, $10 \text{ }\mu\text{M L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ und je 45 mL Arbeits-Standards) sind in Abbildung 6 beschrieben.

3.4.3 Bestimmung von gelöstem organischen Phosphat (DOP)

TDP Bestimmungen wurden mit Hilfe einer leicht modifizierten Version der Methode von [Armstrong *et al*, 1966] durchgeführt. Für die Bestimmung von DOP gibt es bislang noch kein direktes Messverfahren, allerdings kann man das Messprotokoll der DIP-Bestimmung (siehe Abb. 6) nutzen, wenn man separate Proben zunächst durch Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) Licht photo-oxidiert. Durch den voran gehenden Oxidationsschritt erhält man TDP-Konzentrationen in Folge der Messungen und DOP wird über Differenzbildung ($\text{DOP} = \text{TDP} - \text{DIP}$) mit der zum Vergleich gemessenen DIP-Konzentration (unbehandelte Probe) bestimmt. Die Photo-Oxidation erfolgt mit einer Quecksilberlampe der Firma Methrohm (705 UV Digester; 220 V, 50 Hz, 500 W).

Elf Proben von je 10 mL Volumen werden parallel bestrahlt, indem sie in Quarz-Probenaufschlussröhrchen mit PTFE (25% Kohlenstoff) Deckel überführt und in dem Probenreck in die Bestrahlungseinheit gestellt werden. Die Quarzgläser werden vor dem Gebrauch über Nacht mit 2% HCl gefüllt und unmittelbar vor dem Befüllen mit der entsprechenden Probe gründlich mit MQ gespült und sauber gewischt. Die Bestrahlung erfolgt unter kontinuierlicher Wasserkühlung und bei einer durchschnittlichen Proben-Aufschlusstemperatur von 80°C , was praktisch keinen Verlust flüchtiger Elemente gewährt.

Um die Effizienz der Quecksilberdampfampe zu überprüfen und zu gewährleisten wurde ein organischer P-Standard eingesetzt: β -Glycerophosphat ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Diese organische Verbindung enthält P im stöchiometrischen Verhältnis von eins zum Molekulargewicht und wird in der Literatur z.B. von [Aminot und Kérouel, 1996] als Standard beschrieben, der zu 100% der theoretischen Konzentration wieder gefunden werden kann. Als erstes wird eine Stammlösung des β -Glycerophosphat (1 mM L^{-1}) angesetzt, indem $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MW = $216,04 \text{ g M}^{-1}$) zunächst über Nacht bei 50°C zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt eine rasche Einwaage von 0,0540 g, welche in 250 mL MQ gelöst werden. Die Stammlösung wird alle zwei Tage neu angesetzt.

Eine explizite Kalibrierung für DOP ist nicht nötig, weil das DOP, welches in den SW-Proben vorliegt, durch die Oxidation in DIP transformiert und rasch freigesetzt wird. Somit erfolgt auch für diese Proben eine Kalibrierung nach dem DIP-Standard-Protokoll (siehe Abb.6).

3.5 Weitere Daten

3.5.1 HYSPLIT-Modell Trajektorien-Berechnung

Um die möglichen Quellen der gesammelten Aerosolproben einschätzen zu können, wurden mit dem National Oceanic Atmospheric Administration (NOAA) Air Resources Laboratory Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT-Modell) 5-Tage-„Back-Trajectories“ für die jeweilige Schiffsposition für jeden Tag der Aerosolprobenahme ab 12:00 Uhr 120 h zurück berechnet. Die Genauigkeit der Flugbahn nimmt ab, je weiter sie in der Zeit zurück geht und somit wurden die Bahnen nur für 5 Tage berechnet.

Obwohl die Aerosolproben in einer Höhe von 10 m über der Meeresoberfläche gesammelt wurden, gibt es viel Unsicherheit in Bezug auf das Verhalten von Luftmassen mit der marinen Grenzschicht der Atmosphäre. Es wurden Simulationen für jeden Zeitraum mit vier verschiedenen End-Höhen von 10 m (Schiffshöhe), 500 m, 1000 m (Obergrenze der atmosphärischen Grenzschicht) und 3000 m (hoher atmosphärischer Staubtransport; max. ca. 4000 m) laufen gelassen und diese kamen alle zu ähnlichen Ergebnissen.

Das **HYSPLIT** (Hybrid Single-Particle Lagrange Integrierte Trajectory) Modell wird von der NOAA ARL auf der Webseite [<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>] frei zur Verfügung gestellt. Es ist ein komplettes System zur Berechnung von einfachen Luftpaket-Bahnen bis hin zu komplexen Simulationen von Ausbreitung und Depositionen von Luftmassen und Aerosolen. Ohne die zusätzlichen „Dispersions-Module“ berechnet HYSPLIT in dem „Teilchen-Modell“ die Advektion von einem einzigen Schadstoff Partikel durch das mittlere Wind-Feld und die Ausbreitung durch eine turbulente Komponente (horizontal und vertikal), oder einfach seine Flugbahn (Trajektorie).

Das Model wird häufig verwendet von Flughäfen, Feuerwehr und Behörden. Vor allem bei dem Vulkanausbruch des Eyjafjallajökull in Island in diesem Jahr fand es große Bedeutung. Es gibt allerdings weitere vielfältige Anwendungen, auch bei anderen Umweltkatastrophen wie Bränden und bei Chemieunfällen. Dann wird mit HYSPLIT die „forward-Trajectory“ berechnet, um zu ermitteln, welche Gebiete durch die Schadstoff-Aerosole bzw. Brandherde, die mit den Luftmassen ausgebreitet werden, zukünftig gefährdet sein werden, um diese gegebenenfalls zu evakuieren.

3.5.2 DAVIS-SHIP System

Desweiteren wurde das DAVIS-SHIP System (DSHIP) an Bord des FS Polarstern für die Bestimmung der genauen Schiffposition verwendet.

Mit dem DAVIS-SHIP, das Datenerfassungs- und -Management-System für die Meeresforschung, werden nautische und wissenschaftliche Daten auf einer Reihe von Forschungsschiffen erfasst, verwaltet und visualisiert.

Die erfassten Daten der Forschungsschiffe werden in dem DSHIP Archive System archiviert und über sein Web-Interface zugänglich gemacht.

3.5.3 Satellitengestützte Aerosol-Fernerkundung

Satellitenbilder dienen darüber hinaus der Verifizierung von Staubevents, die zu der Zeit der Expedition ANTXXVI-4 stattgefunden haben. Aerosol-Bestimmungen mittels Satellitenfernerkundung können auf zwei Arten erfolgen. Zum einen mit Instrumenten auf Satelliten, die im sichtbaren Bereich arbeiten und welche die Farbe des Ozeans ermitteln (MODIS-Aqua oder SEAWIFS von der NASA). Mit diesen Satelliten kann die Aerosol-Bestimmung jedoch lediglich über dem Ozean oder dunkler Vegetation erfolgen. Zum Anderen erfolgen Messungen im UV-Bereich, die auch über Landmassen erfolgen können, wie beispielsweise mit einem OMI-Instrument auf dem AURA-Satelliten (NASA). Als Maß für die Aerosolbelastung der Atmosphäre dient hier die optische Tiefe, welche durch Nutzen der Absorptions-, Streu- und Polarisierungseffekte des Aerosols und der damit verbundenen Schwächung der Strahlung am oberen Atmosphärenrand bzw. der Reflektanz des Wassers, ermittelt wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Als erstes wird die Methodenentwicklung und Optimierung beschrieben. Weiterhin werden die Ergebnisse der Bestimmung von Phosphat in SW-Proben und des Aerosol-Leaching-Experiments aufgezeigt und diskutiert. Schließlich werden Aussagen über den atmosphärischen Fluss und die biogeochemische Bedeutung des atmosphärischen P getroffen.

4.1 Methodenentwicklung und Optimierung

4.1.1 Reinigung der LWCC

Zu Beginn der Arbeit ergaben sich zunächst ein paar Probleme mit der Lichtdurchlässigkeit der LWCC, welche schon zuvor im Arbeitskreis aufgetreten waren. Nach maximal 10 gemessenen Proben blockierte die LWCC und ließ kein Licht mehr hindurch. Der Hersteller der LWCC sieht eine regelmäßige Reinigung mit einem „Cleaning Kit“ vor. Dieses enthält eine Waschlösung, Methanol und verd. HCl. Entsprechend wurde die Kapillare zwischen den einzelnen Proben zunächst mit MQ gespült und am Ende eines Versuchstages insgesamt eine Stunde mit MQ, ca. 1% HCl, MQ, Methanol und erneut mit MQ. Infolge dessen wurde die Problematik des Blockierens jedoch verstärkt. Die Blockade konnte nur durch das Verwenden einer 20 mL Teflon-Spritze, welche an Stelle der peristaltischen Pumpe direkt an die LWCC angeschlossen wurde, beseitigt werden. Hierfür wurde zunächst mit 10 mL MQ, 10 mL 1% HCl und mit 20 mL Luft gespült. Durch den höheren Druck, der mit der Spritze und dem manuellen Spülen erreicht wird, kann die Verstopfung innerhalb der Kapillare gelöst werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass Methanol eine mögliche Ursache für die Verstopfungen der Kapillare ist. Methanol steht im Verdacht organische Verbindungen aus dem Tygon-Schlauch der peristaltischen Pumpe herauszulösen, welche sich dann in der LWCC ablagern und schließlich zu einer Blockade führen. Weiterhin wurde vermutet, dass die ursprünglich eingesetzte Konzentration des Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) mit 10 g L^{-1} wesentlich zu hoch gewählt war und die Partikel der hoch konzentrierten Lösung innerhalb der LWCC in Folge von Wandungseffekten ausfielen. Entsprechend wurde die Lösung folglich mit nur noch 1 g L^{-1} angesetzt. Der Verzicht auf Methanol als Spül-Reagenz und das Herabsetzen der SDS-Konzentration haben die Blockier-Problematik weitestgehend behoben und es wurde vorsichtshalber zwischen den Proben für je 2 min mit MQ und 1% HCl gespült. Desweiteren wurde die LWCC vor und nach dem Gebrauch der Apparatur, nacheinander mit MQ, 0,5 M NaOH, MQ, 1% HCl und nochmals mit MQ gespült, wie es von [Gimbert *et al*, 2007] empfohlen wurde, um das Anhaften des P-MB-Komplex als dünner Film an der Wand der Küvette [Koroleff, 1999] zu verhindern.

4.1.2 Reaktionszeit-Bestimmung

Im weiteren Verlauf der Arbeit galt es, die ideale Reaktionszeit der P-MB-Methode zu überprüfen. Mit der Reaktionszeit ist die Zeit gemeint, die von der Zugabe der Ascorbinsäure zu der mit Antimon-Ionen versetzten Probe, bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Bildung des blauen MB-Komplexes nahezu vollständig abgeschlossen ist, vergeht. Das entspricht der Zeit, die bis zum Start der Messung gewartet werden muss, um absolute Werte messen zu können. Die Absorption der Standards wurde kontinuierlich, in Abhängigkeit von der Zeit, unmittelbar nach der Zugabe des Mischreagenz II (Ascorbinsäure) bis zur Konstanz der Absorption gemessen. Analysiert wurden dabei DIP Standards mit Konzentrationen von 100 nM L^{-1} und 200 nM L^{-1} (und 500 nM L^{-1}) in LPSW und MQ und der DOP-Standard mit 100 nM L^{-1} und 250 nM L^{-1} in MQ. Die gemessenen Absorptionen aller dieser Standards, in Abhängigkeit von der Zeit, sind in Abbildung 9 dargestellt.

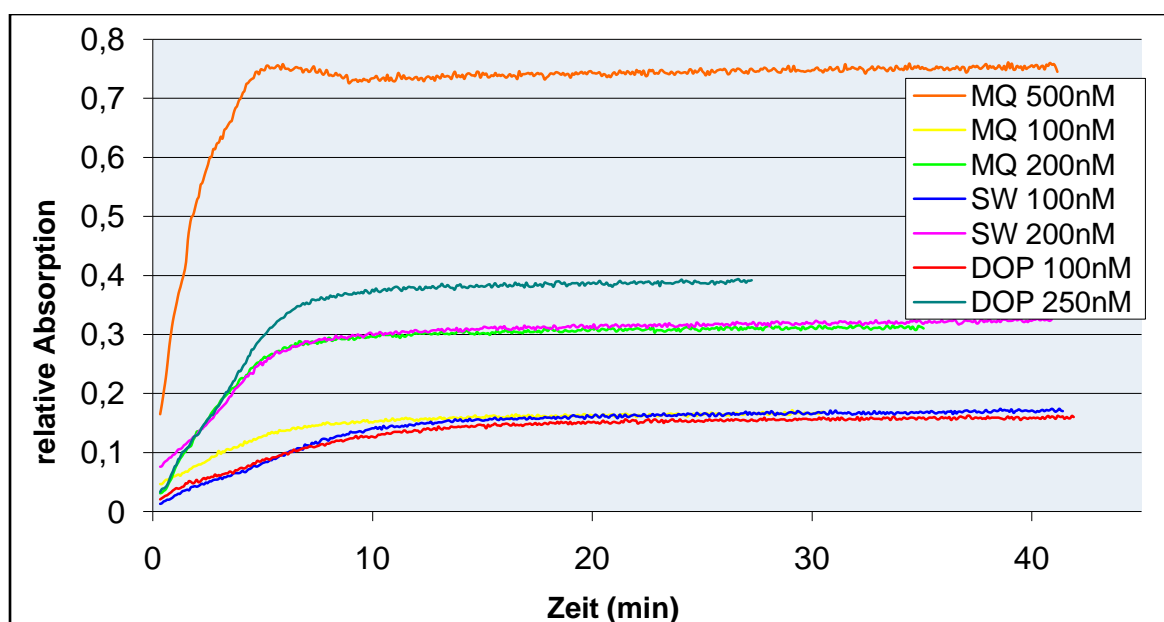


Abb. 9: Alle Reaktionszeit-Untersuchungen im direkten Vergleich.

In Abbildung 9 ist sichtbar, dass 15 min Reaktionszeit, unabhängig von der Konzentration und der Probematrix, ausreichen, aber es werden 30 min bis zum Beginn der Messung gewartet, um sicher zu gehen, dass die Bildung des Komplexes abgeschlossen ist und um Mischeffekte auszuschließen. Außerdem sind 30 min für den routinemäßigen Ablauf der Analysen besser handhabbar. Die Reaktionszeit ist abhängig von der Temperatur, weshalb die Einhaltung einer Proben temperatur von 20°C wichtig ist, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können.

Microblasen entstehen durch zu starkes Schütteln der Proben aufgrund des Detergenzes und stören die Messung durch Luftpeaks, welche zu einer Überschätzung der gemittelten Absorption führen können (siehe Abb.9, MQ 500 nM). Derartige Störungen gilt es zu

vermeiden oder gegebenenfalls in der Auswertung zu ermitteln und nicht in die Berechnungen einzubeziehen.

4.1.3 DIP-Kalibration

Eichgraden wurden über den Konzentrationsbereich von 5 bis 500 nM L⁻¹ P für den DIP-Standard in MQ und auch in LPSW erstellt. Diese erfolgt täglich durch die Messung von Standards mit Konzentrationen von 5, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 400 und 500 nM L⁻¹ vor Beginn der Probenanalyse. Die Steigung der Regression zeigt die Empfindlichkeit des Instrumentes unter bestimmten Bedingungen und ist im Zuge der Auswertung der Messwerte für alle unbekannten Proben der DIP- und TDP-Messungen angewendet worden. Die gemessene Absorption wird mit Hilfe der Division durch die Steigung der linearen Kalibrationsgraden, unter Berücksichtigung des Blank-Wertes der täglichen Kalibration (Blank = [0 nM Std+ AscSre] - [0 nM Std]), in eine Konzentration (nM L⁻¹) umgerechnet. Die Basislinie des Systems lag in der Regel bei < 0,01 relativer Absorptionseinheiten. Eine beispielhafte lineare Regression einer DIP-Kalibration in MQ ist in Abbildung 10 dargestellt. Zum Vergleich sieht man in Abbildung 11 die Regressionsgrade einer DIP Kalibration in LPSW. Typische Werte für das Bestimmtheitsmaß lagen für die einzelnen täglichen Kalibrationen bei $R^2 = 0,999$.

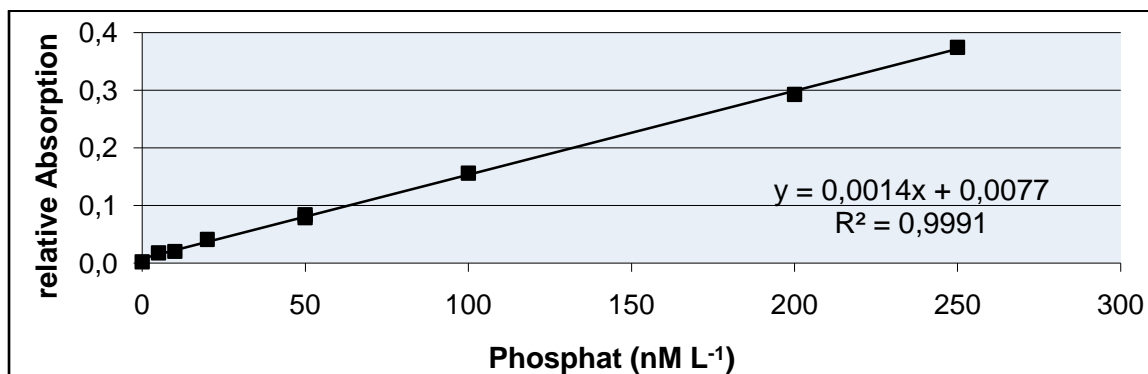


Abb. 10: Beispiel einer linearen Regression einer DIP Kalibration in MQ.

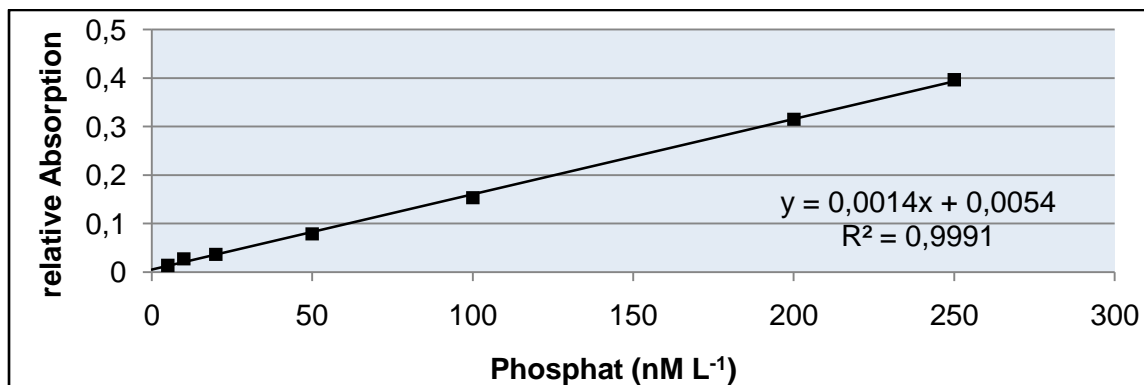


Abb. 11: Beispiel einer linearen Regression einer DIP Kalibration in LPSW.

In Abbildung 12 sind alle Kalibrationen des DIP-Standards in MQ dargestellt ($R^2 = 0,9905$, $n = 8$). Die Regressionsgleichung ist $y = 0,0014x + 0,0007$ (y: relative Absorption (Absorptionseinheiten) und x: P-Konzentration (nM L^{-1})). Der Mittelwert der Steigungen ist demnach 0,0014. Alle Kalibrationen des DIP Standards in LPSW ($R^2 = 0,9899$, $n = 7$) sind in Abbildung 13 zu sehen. $y = 0,0014x + 0,0028$ ist die Geradengleichung dieser linearen Regression. Aus Abbildung 12 und 13 wird deutlich, dass die Steigung der Regressionsgraden, also der Mittelwert der Steigungen aller Kalibrationen (0,0014), in einem kleinen Toleranzbereich, im Rahmen der Messungenauigkeit immer gleich bleibt.

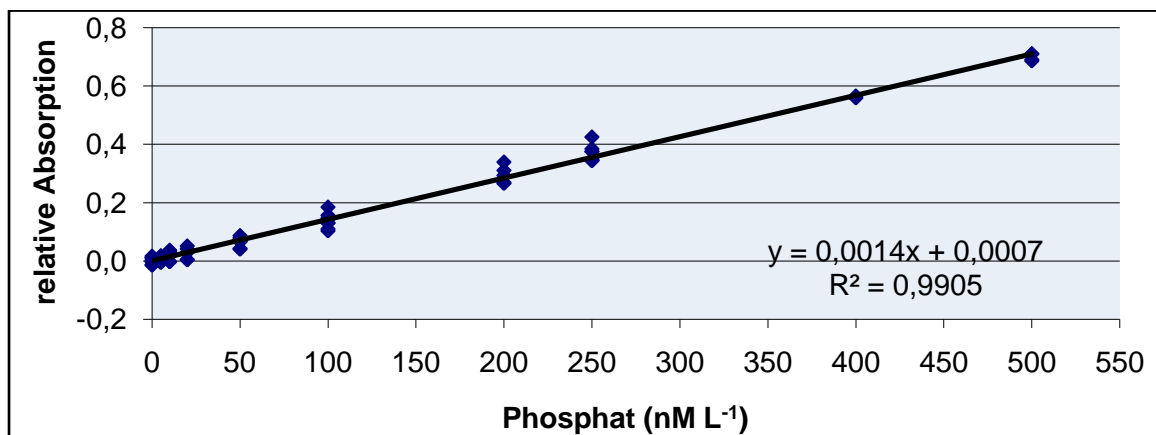


Abb. 12: Alle DIP MQ Kalibrationen mit der durchschnittlichen Steigung von $m = 0,0014$.

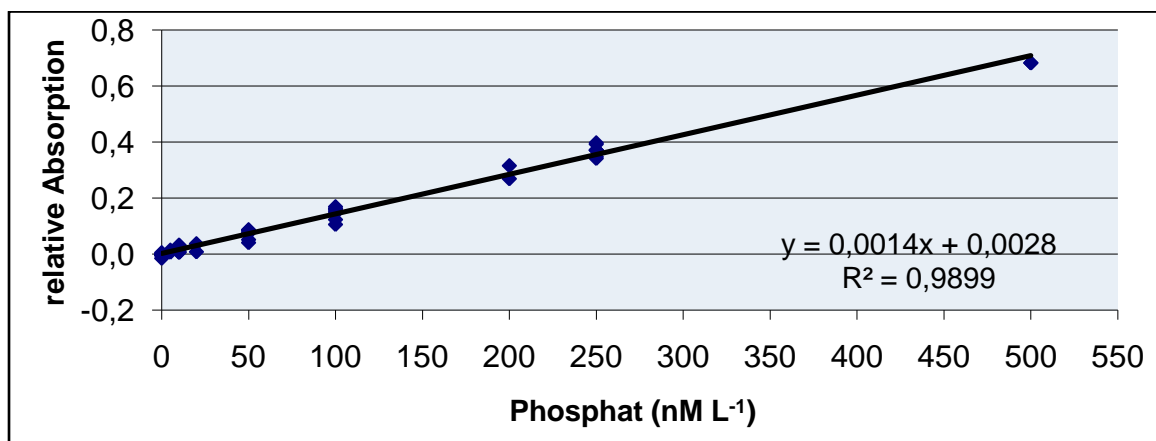


Abb. 13: Alle DIP LPSW Kalibrationen mit der durchschnittlichen Steigung von $m = 0,0014$.

Der Mittelwert der Steigung aller DIP-Kalibrationen in MQ, aber auch in LPSW ist 0,0014. Diese Steigung wurde (mit wenigen Ausnahmen) täglich wieder gefunden, so dass man erkennen kann, dass weniger Standards für die tägliche Kalibration genügen. So wurden pro Tag nur noch Standards der folgenden Konzentrationen für die Kalibration verwendet: 10, 50, 100, 250, 500 nM L^{-1} . Die Linearität der Messung, wie sie in Abbildung 9 nach 30 min Reaktionszeit zusehen ist, ist aus bisher unerklärlichen Gründen (auch bei anderen

Forschungsgruppen, z.B. in Villefranche, persönliche Kommunikation) nicht immer gegeben. In Abbildung 14 sieht man daher den Vergleich der Mittelung der Absorptionen einer DIP-Kalibration in MQ über die letzten 30 s (blau, $y = 0,0014x + 0,0204$; $R^2 = 0,9989$) gegenüber der letzten 2 min der 5-minütigen Messung (rot, $y = 0,0014x + 0,0217$; $R^2 = 0,9986$). Hier ist deutlich sichtbar, dass es keinen großen Unterschied macht, ob über die letzten 2 min oder die letzten 30 s gemittelt wird, lediglich das Bestimmtheitsmaß ändert sich minimal. Demnach wurde beschlossen, die Absorptionen über die letzten 30 s der 5-minütigen Messung zu mitteln.

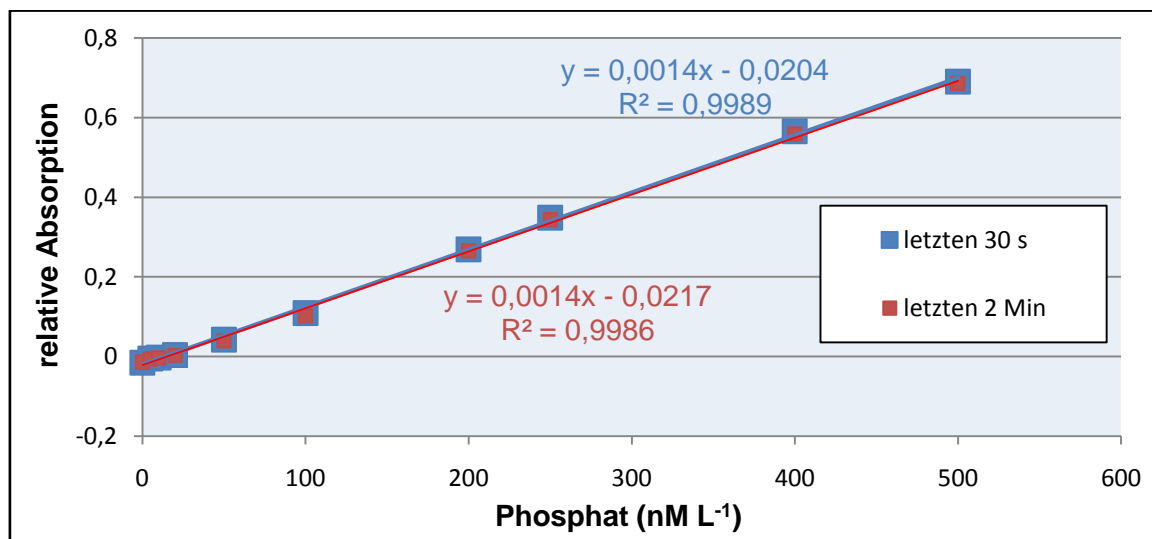


Abb. 14: DIP Kalibration in MQ und Mittelung über die letzten 30 s (blau) bzw. 2 min (rot) der 5-minütigen Messung.

4.1.4 Analytische Parameter

4.1.4.1 Nachweisgrenze der LWCC-Methode

Für jedes analytische System ist es von essentieller Bedeutung die Nachweisgrenze zu ermitteln, um die Aussagekraft der gemessenen Werte beurteilen zu können.

Diese galt es, im Anschluss an die gelungenen Kalibrationen, festzustellen. Die Nachweisgrenze (LOD) der verwendeten LWCC-MB-Methode ist hier definiert als dreimal die Standardabweichung (Standarddeviation, SD) der wiederholten Messung des niedrigsten Standards (10 nM). Es wurde nun achtmal der 10 nM Standard gemessen, von denen zwei Werte ungenügend waren und daher aus der Auswertung heraus genommen wurden (Tabelle 1). Diese Messung ergab unter Vernachlässigung der ersten beiden Werte, eine SD von $SD(10\text{nM}) = 0,0019$ für die relative Absorption. Division durch die mittlere Steigung von $m = 0,0014$ liefert eine $SD(10\text{nM})$ für die Konzentration von 1,35 nM.

Wie bereits definiert, entspricht die Nachweisgrenze dreimal dieser SD. Folglich wird eine Nachweisgrenze von $LOD = 3 * SD = 3 * 1,35 \text{ nM} = 4,07 \text{ nM PO}_4^{3-}$ erreicht.

Probe Nr.	10 nM
3	0,0050
4	0,0034
5	0,0053
6	0,0059
7	0,0087
8	0,0077
Mittelwert	0,0060
SD	0,0019

Tabelle 1: Ergebnisse der 8-fachen Messung des 10 nM Standards in MQ zur Bestimmung der Standardabweichung und der Nachweisgrenze der LWCC-Methode.

Im Vergleich zu dem am IFM-GEOMAR für die Nährstoffanalyse bisher verwendeten Continuous Flow Autoanalyzer (CFAA), konnte mit diesem 1 m-LWCC-System demnach die LOD vom μM in den nM Bereich herabgesetzt werden.

Die LOD ist somit niedrig genug, um die Bestimmung von DIP in oligotrophen Regionen zu ermöglichen, jedoch liegen in der Analyse einige Werte unterhalb der Nachweisgrenze, welche folglich aus der Auswertung herausgenommen wurden.

4.1.4.2 Richtigkeit und Reproduzierbarkeit

Die Richtigkeit und die Genauigkeit der Methode im eigentlichen Sinne, konnten nicht bestimmt werden, weil es derzeit keinen Standard mit niedrigem Phosphat-Gehalt gibt. Aktuell gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit dem Thema befassen, jedoch ist es derzeit noch ein sehr großes Problem für alle Laboratorien, die niedrige Nährstoff-Konzentrationen bestimmen [Patey *et al*, 2010].

Die Reproduzierbarkeit konnte also nicht durch die Messung eines Standard-SW nachgewiesen werden, da jedoch die täglichen Kalibrationen gleich sind, kann man davon ausgehen, dass die Methode reproduzierbare Ergebnisse liefert.

4.1.5 Bestimmung der optimalen UV-Bestrahlungszeit

Durch die Bestrahlung der Standards und Proben mit UV-Licht werden die enthaltenen löslichen organischen P-Komponenten photo-oxidiert. Es findet eine Umwandlung von DOP in Orthophosphat statt und infolge dessen wird die eigentliche SRP-Konzentration erhöht.

In Abbildung 15 sind zunächst zweierlei Dinge zu erkennen:

Zum einen der direkte Vergleich einer DIP-Kalibration in MQ (grün; $y = 0,0014 x - 0,0122$; $R^2 = 0,9987$) mit einer DOP-Kalibration, ebenfalls in MQ, mit 2 h UV-bestrahlten Standards

(blau; $y = 0,0013x - 0,0164$; $R^2 = 0,9982$). Die Steigungen sind ähnlich, jedoch nicht identisch, was allerdings auf Messungenauigkeiten zurück zu führen sein kann.

Weiterhin sieht man eine rote Regressionsgrade ($y = 9 \text{ E-}05x + 0,0169$; $R^2 = 0,9977$). Diese repräsentiert die Messung der gleichen DOP-Standards in MQ, wie die der blauen Grade, sie wurden allerdings nicht 2 h lang mit UV-Licht bestrahlt (unbehandelt), zeigen jedoch dennoch ein kleines Signal. Dies ist ein deutlicher Nachweis der Wirkung der UV-Bestrahlung.

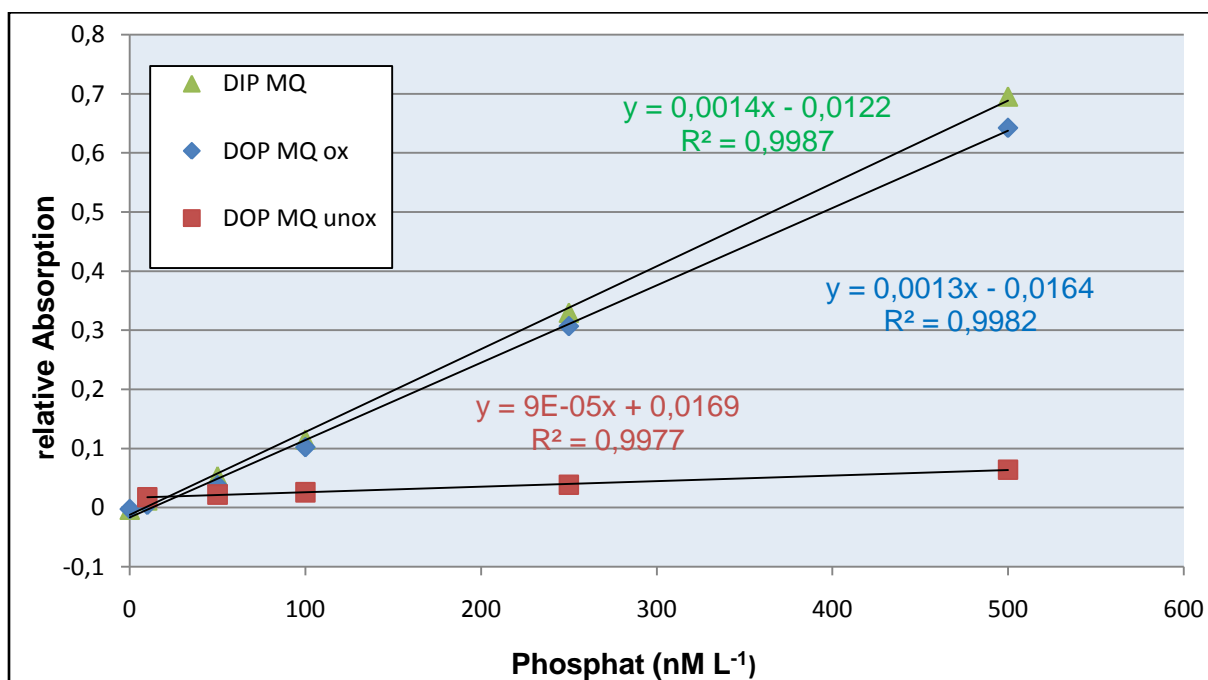


Abb. 15: Gegenüberstellung von DIP (grün) und DOP (blau) Kalibration in MQ und Vergleich von UV-oxidierten (blau) und unbestrahlten DOP-Standards (rot) in MQ.

Durch dieses Experiment wird die Bedeutung des mit der MB-Methode gemessenen SRP verdeutlicht. Der lösliche reaktive P (SRP) besteht zum größten Teil aus anorganischem Orthophosphat, jedoch auch aus einem geringen Anteil an leicht hydrolysierbarem DOP.

Das Vorhandensein von Orthophosphat in dem DOP-MQ-Standard, welcher in diesem Experiment dennoch detektiert wurde (rote Regressionsgrade in Abb.15), lässt sich möglicherweise durch die Photo-Oxidation bei Tageslicht oder durch die Ansäuerung erklären, die statt finden, während die Proben angesetzt und mit Reagenzien versetzt stehen gelassen werden.

Nachdem die Methode entwickelt und modifiziert war, sowie die Kalibrationen erfolgreich verliefen, galt es, eine optimale UV-Bestrahlungszeit für die Oxidation der TDP-Proben herauszufinden. Hierfür wurde eine β -Glycerophosphat-Standardreihe der Konzentrationen 5, 10, 50, 100 und 250 nM L^{-1} (je 45 mL) angesetzt. Der Ansatz wurde aufgeteilt, so dass jeweils 10 mL Standard einer Konzentration für eine Messreihe erhalten wurden. Die vier Ansätze wurden unterschiedlich lange mit UV-Licht bestrahlt.

Der erste Ansatz wurde eine halbe Stunde bestrahlt, die weiteren erfuhren Bestrahlungsdauern von 1 h, 2 h und 4 h. Die Messergebnisse sind in Tabelle IV b und c im Tabellenanhang dargestellt. Abbildung 16 zeigt, wie viel β -Glycerophosphat-Standard in Form von SRP (nM L^{-1}) nach den unterschiedlichen UV-Bestrahlungszeiten, relativ zum theoretischen Wert, wiedergefunden wurde.

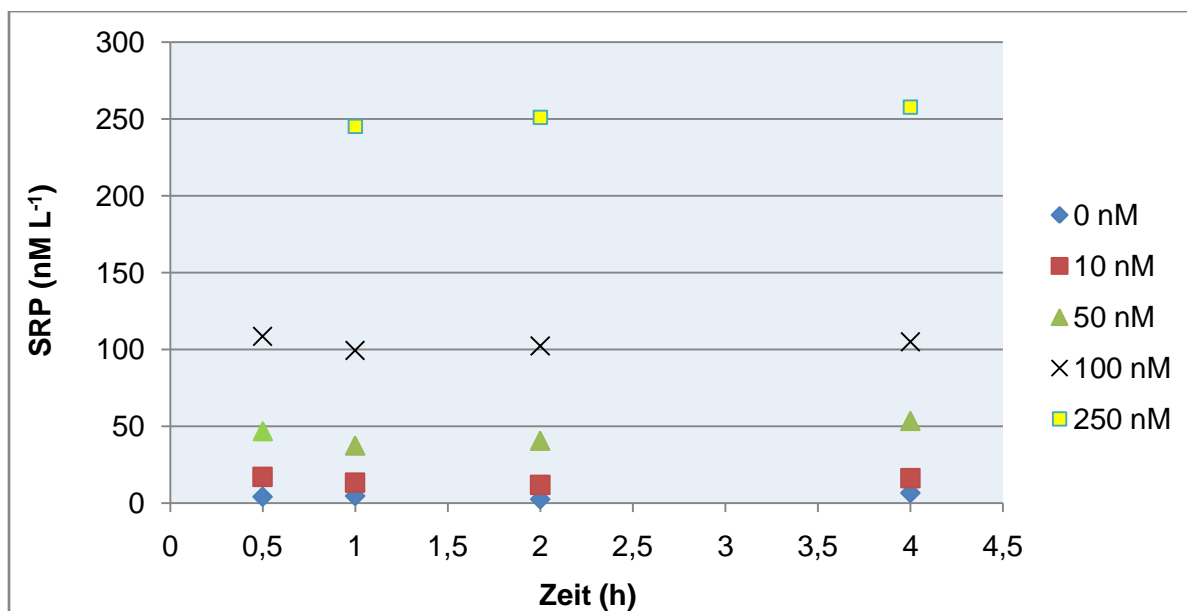


Abb.16: Anteil des wiedergefundenen β -Glycerophosphat-Standard in Form von SRP (nM L^{-1}) relativ zum theoretischen Wert, in Abhängigkeit von den unterschiedlichen UV-Bestrahlungszeiten. Die eingesetzten Standards hatten folgende Konzentrationen: 0 nM (blau), 10 nM (rot), 50 nM (grün), 100 nM (schwarz) und 250 nM β -Glycerophosphat (gelb).

Zunächst wurde vermutet, dass die 100% des theoretischen Wertes nach einer Oxidationszeit von 30 min nicht wiedergefunden werden können und sich dieses mit erhöhten UV-Bestrahlungszeiten prozentual verbessern würde.

In Abbildung 16 ist jedoch sichtbar, dass diese Erwartung nicht erfüllt wird, so ist dieser Trend zwar zwischen den Proben von 1 h und 4 h UV-Oxidationszeit vor allem bei den Konzentrationen ab 50 nM erkennbar, jedoch liegen die zurück gefundenen SRP-Konzentration nach einer halben Stunde Oxidation im Allgemeinen höher als die entsprechend gleich konzentrierten Standards nach längerer UV-Bestrahlung. Die hier beobachteten Unterschiede liegen im Bereich der Messungenauigkeit und sind vermutlich durch ungenaues Pipettieren der Standardlösungen zu erklären. Demzufolge ist bereits eine UV-Bestrahlungszeit von 30 min ausreichend, um 100% des theoretischen SRP-Wertes wieder zu finden und demnach eine vollständige Oxidation des DOP in natürlichen Proben zu gewährleisten. Zur weiteren Überprüfung der idealen UV-Bestrahlungszeit wurden die linearen Regressionen für die Messungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

gebildet (Abb.17). Bei Betrachtung dieser Kalibrationsgraden sieht man, dass die Steigung bei einer halben Stunde 0,0013 und bei einer Stunde 0,0015 beträgt. Ein paar Werte liegen nicht optimal auf den Regressionsgraden. Die Steigung bei 2 h und 4 h UV-Oxidation entsprechen der durchschnittlichen DIP-Kalibration in MQ ($m = 0,0014$) und auch das Bestimmtheitsmaß R^2 verbessert sich scheinbar mit der Bestrahlungsdauer.

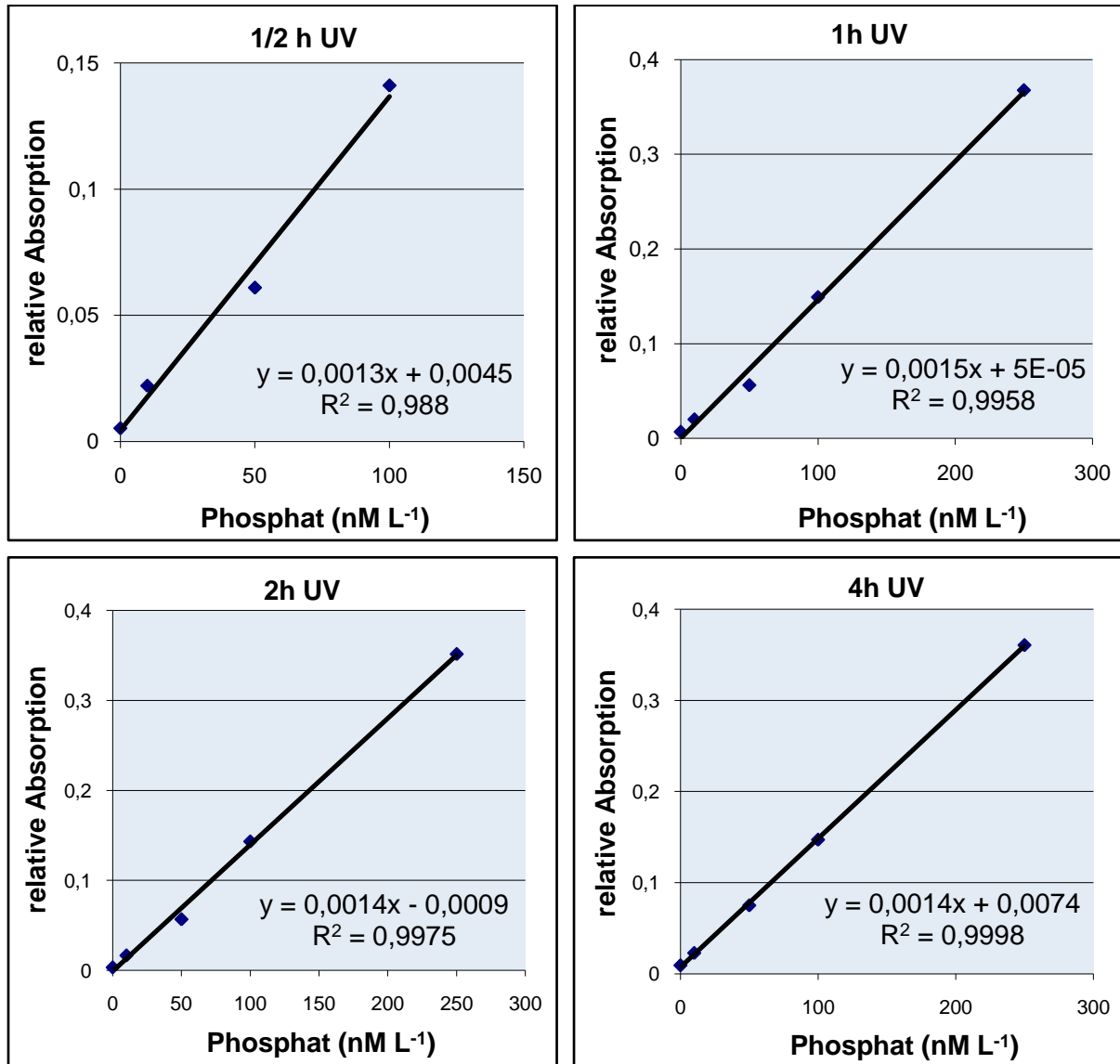


Abb. 17: Bestimmung der optimalen Bestrahlungsdauer der TDP-Proben mit UV-Licht. DOP-Kalibrationsgraden nach 30 min, 1 h, 2 h und 4 h UV-Oxidationszeit.

Laut [Armstrong et al, 1966] werden die Lösungen von β -Glycerophosphat nach etwa 20 min Bestrahlung vollständig abgebaut, so dass die theoretische Ausbeute an anorganischem Phosphat erhalten wird. Diese Beobachtung stimmt mit den absoluten Messwerten in dieser Untersuchung überein. Allerdings schlagen [Armstrong et al, 1966] zur Sicherheit für natürliche Proben eine Bestrahlungsdauer von 2 h vor, wodurch vollständige

Remineralisierung gewährleistet sei. Abbildung 17 zeigt, dass sich nach 4 h zwar noch das R^2 verbessert, jedoch steht diese Verbesserung in keinem Verhältnis zu dem Mehraufwand, der entsteht, wenn man die Oxidationszeit verdoppelt. Entsprechend wurde eine Bestrahlungsdauer von 2 h für optimal erachtet.

4.2 Bestimmung von DIP und DOP in den GO-FLO-SW-Proben entlang der ANTXXVI-4 Fahrtroute

4.2.1 Oberflächenkonzentrationen entlang der ANTXXVI-4 Fahrtroute

Das Messen der GO-FLO-SW-Proben der ANTXXVI-4 Expedition erfolgte nach dem identischen Protokoll wie in Abbildung 6 beschrieben. Wenn die Konzentrationen der Proben über dem Kalibrationsbereich (starke Blaufärbung) lagen, wurde die Probe verdünnt. Die Daten finden sich in Tabelle 2 wieder.

GO-FLO	Tiefe	lat	lon	DIP Konz. (nM L ⁻¹)	TDP Konz. (nM L ⁻¹)	DOP Konz. (nM L ⁻¹)
1	20	-47,66	-60,748	830,99		
2	20	-43,223	-57,297	836,04	1667,2	831,16
3	20	-39,093	-50,934	92,96	870,8	777,84
4	20	-34,716	-44,441	29,34		
6	20	-31,208	-39,368	18,13	829,9	811,77
9	25	-13,056	-28,510	61,71	893,1	831,39
11	25	-10,707	-26,929	94,56	1071,9	977,34
12	25	-5,1628	-23,110	40,09		
14	20	1,7745	-23,001	40,44	1393,7	1353,26
15	25	8,065	-23,000	11,43		
16	25	14,553	-23,683	30,22	1181,5	1151,28
18	20	17,589	-24,261	48,96	571,98	523,02
20	25	23,1225	-20,654	23,03		
23	25	39,7625	-11,846	21,14		

Tabelle 2: GO-FLO-Oberflächen-Proben: DIP-, TDP- und DOP-Werte in nM L⁻¹.

Bei der Datenauswertung ist die Nachweisgrenze der LWCC-Methode (4,07 nM PO₄³⁻) zu berücksichtigen. Alle ermittelten Werte, sowohl DIP, als auch DOP, liegen oberhalb der Grenze. Das Balkendiagramm in Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der TDP- (rot) und SRP- Konzentrationen (blau) vom Breitengrad, gemessen im Oberflächen-SW (20 m Tiefe). Bei einigen Breitengraden ist keine TDP-Konzentration angegeben. Dies ist auf lückenhafte

Probenahme zurück zu führen. Zunächst ist auffällig, dass die TDP-Konzentrationen wesentlich höher sind, als die DIP-Konzentrationen.

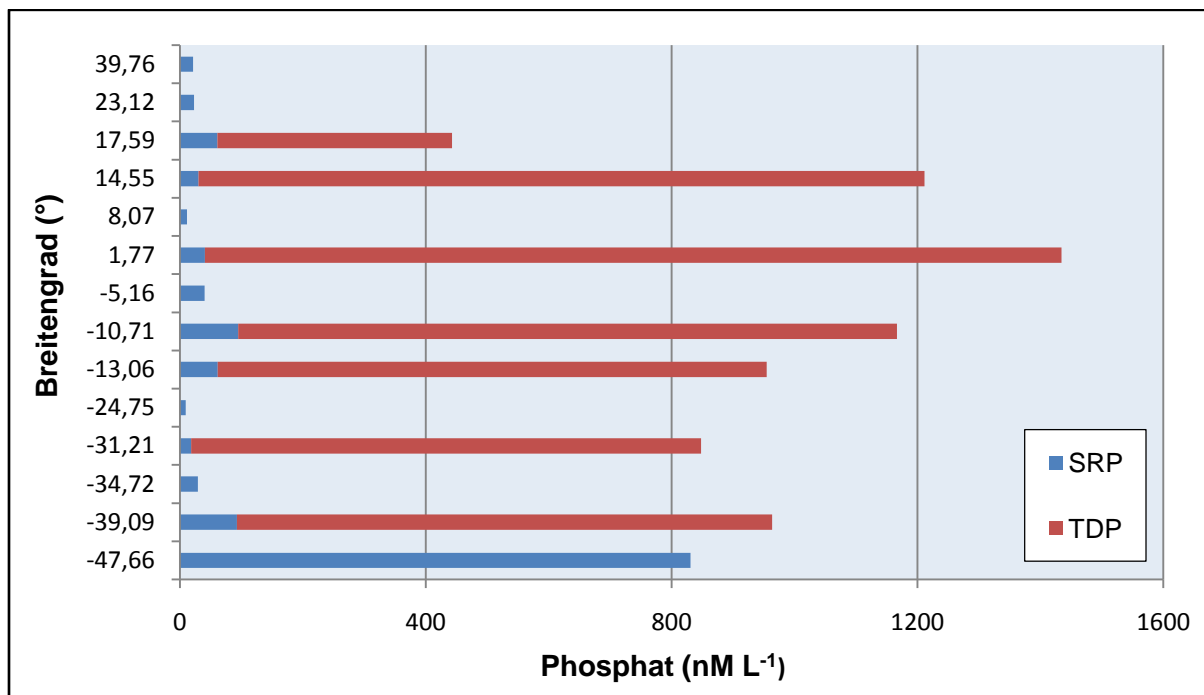


Abb.18: Balkendiagramm: Abhängigkeit der Phosphat-Konzentration vom Breitengrad, gemessen in 20 – 25 m Tiefe. TDP-Konzentrationen (rot) und SRP-Konzentrationen (blau). Lückenhafte Probenahme führt zu fehlenden TDP-Messwerten im Diagramm.

Desweiteren sieht man ein deutliches Maximum in den SRP-Werten für die Proben, die im Süden (40 bis 48°) genommen wurden. Darauf folgt ein SRP-Konzentrations-Minimum weiter nördlich (25°) und wiederum erhöhte Werte von etwa gleichen Konzentrationen ca. 5 bis 15° unterhalb und 15 bis 20° oberhalb des Äquators. Die nördlichsten Proben-SRP-Werte sind vergleichsweise niedrig.

Die Abhängigkeit der DIP- und DOP-Konzentration im Oberflächen-SW vom Breitengrad, wie sie in Abbildung 18 erkenntlich ist, kann man besser verstehen, wenn man sich eine Karte anschaut, welche den typischen Chlorophyllgehalt des Oberflächenozeans für die Monate April und Mai 2010 wieder gibt (Abb.19). Der Chlorophyllgehalt ist als photosynthetisierendes Pigment ein Indikator des Phytoplankton-Gehaltes in SW und daher repräsentiert es die Primärproduktionsrate im Ozean.

Die Abbildung 19 zeigt die durchschnittliche Konzentration an Chlorophyll a (Chl a) in mg pro m⁻³, gemessen durch den SeaWiF-Sensor (Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor).

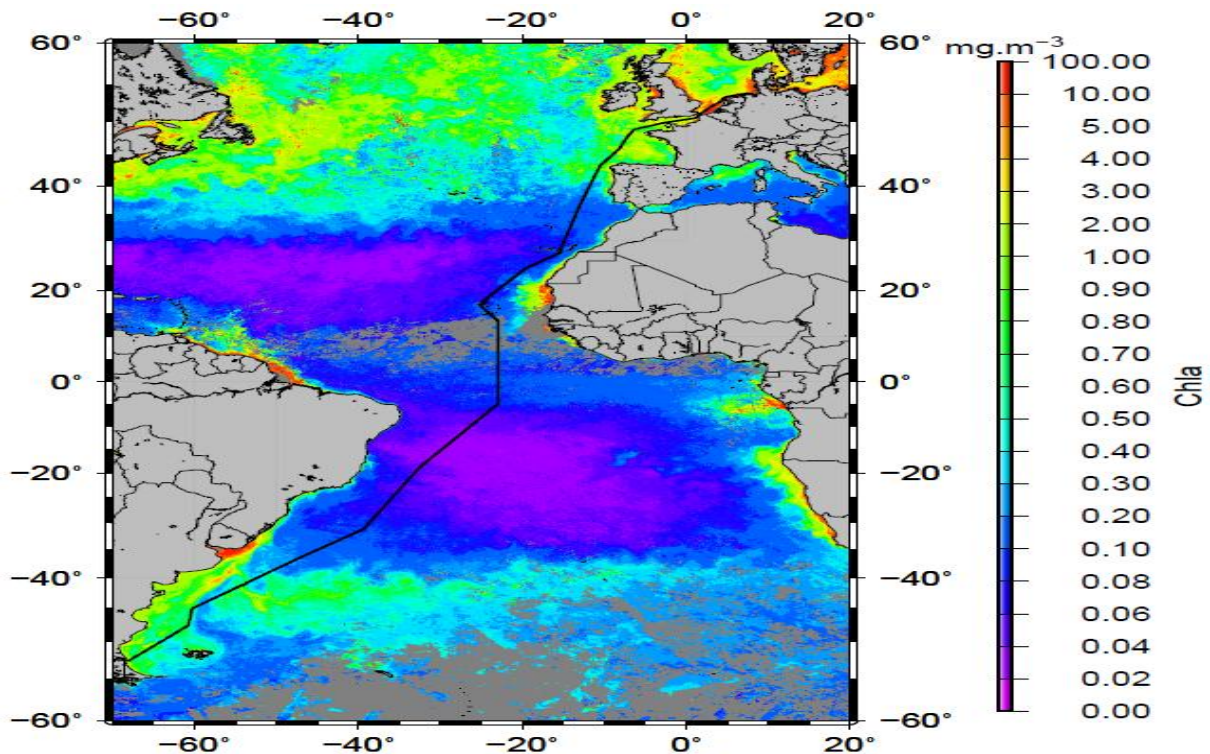


Abb. 19: Chlorophyll a-Gehalt im Oberflächenozean des Atlantik, April bis Mai 2010 (SeaWIFS). Zusätzlich ist die Fahrtroute der ANTXXVI-4 Expedition eingezeichnet.

DIP-Konzentrationen sind in der euphotischen Zone durch intensive biologische Aufnahme gering. DOP ist dagegen im Oberflächenozean gekennzeichnet durch hohe Konzentration, da sich dort die meisten marinen Lebewesen befinden, welche diese organischen Verbindungen synthetisieren. Die höchsten DIP-Werte sind im südlichsten Abschnitt der Expeditionsroute ($-47,660^\circ$) zu erkennen. Bei dieser GO-FLO-Probe handelt es sich um antarktisches HNLC-Wasser (high nutrient, low chlorophyll), welches sehr nährstoffreich ist. Die kleinsten DIP-Konzentrationen findet man innerhalb der Süd- und Nord-Atlantischen Subtropenwirbel (ca. 20°S und 20°N), welche auch anhand der Chl a-Gehalte (Abb.19) als oligotrophe bis ultraoligotrophe Gebiete identifiziert werden können.

Oberhalb von ca. -40° findet man niedrigere Konzentrationen des TDP und folglich des DOP. Dieses stimmt mit der geringen Primärproduktion innerhalb des Gebietes bis etwa auf Höhe des Äquators überein. Das Auftriebsgebiet des Äquators ist in Abbildung 19 deutlich sichtbar, durch wiederum erhöhte Chlorophyll a-Konzentrationen. Diese finden sich auch in den Messwerten dieser Studie indirekt wieder und zwar in Form von erhöhten DOP- respektive TDP-Konzentrationen (siehe Abb. 18; $1,775^\circ$). Im Verlaufe der Expeditionsroute nehmen die Konzentration in Folge etwas ab. Erstaunlich ist der niedrige TDP-Wert im Bereich der Kapverdischen Inseln. Diese liegen in einem Gebiet mit typischerweise erhöhten Chlorophyll-Konzentrationen. Der DIP-Gehalt ist jedoch relativ hoch im Vergleich, was für eine weniger stark ausgeprägte Primärproduktion in diesem Gebiet spricht.

4.2.2 DIP- und TDP-Tiefenprofile der Expedition ANTXXVI-4

Neben den Oberflächen-SW-Proben wurden auch vier Tiefenprofile während der ANTXXVI-4 Expedition mit GO-FLOs beprobt (Stationen siehe Abb.4). Die Messdaten der Profile sind in Tabelle 3 und in der Abbildung 20 wieder gegeben.

GO-FLO Cast	lat	lon	Tiefe	DIP Konz. (nM L ⁻¹)	TDP Konz. (nM L ⁻¹)	DOP Konz. (nM L ⁻¹)
5 / 6	-31,208	-39,368	-20	18,13	829,9	811,77
			-40	20,44	1086,9	1066,46
			-60	31,54	1255,1	1223,56
			-80	47,47	1024,7	977,23
	-31,2	-39,342	-100	98,02	1188,6	1090,58
			-200	370,33	1752,2	1381,87
			-300	633,84	1485,9	852,06
			-400	579,12	1650,9	1071,78
10 / 11	-10,707	-26,929	-25	94,56	1071,9	977,34
			-50	60,56	817,9	757,34
			-75	60,38	1306,5	1246,12
			-100	49,16	1372,6	1323,44
	-10,714	-26,912	-130	148,76	1297,2	1148,44
			-200	877,92	2171,9	1293,98
			-300	1147,52	2944,6	1797,08
			-400	1246,09		
13 / 14	1,7745	-23,001	-20	40,44	1393,7	1353,26
			-40	50,99	1216,9	1165,91
			-60	88,46	1162,9	1074,44
			-80	882,31	1739,7	857,39
	1,7765	-22,999	-100	1716,26	2635,7	919,44
			-200	2183,73	2769,6	585,87
			-300	2612,74	2879,2	266,46
			-400	2629,44		
17 / 18	17,589	-24,261	-20	48,96	571,98	523,02
			-40	28,57	599,78	571,21
			-60	85,85	401,76	315,91
			-80	62,63	455,05	392,42
	17,582	-24,253	-100	400,22	733,85	333,63
			-200	1447,91		
			-300	2545,72	2849,45	303,73
			-400	2301,10	2553,85	252,75

Tabelle 3: GO-FLO Tiefenprofil-Proben: DIP-, TDP- und DOP-Werte in nM L⁻¹.

Die DIP-Profile sind gestrichelt, die DOP Profile mit einer durchgezogenen Linie dargestellt.

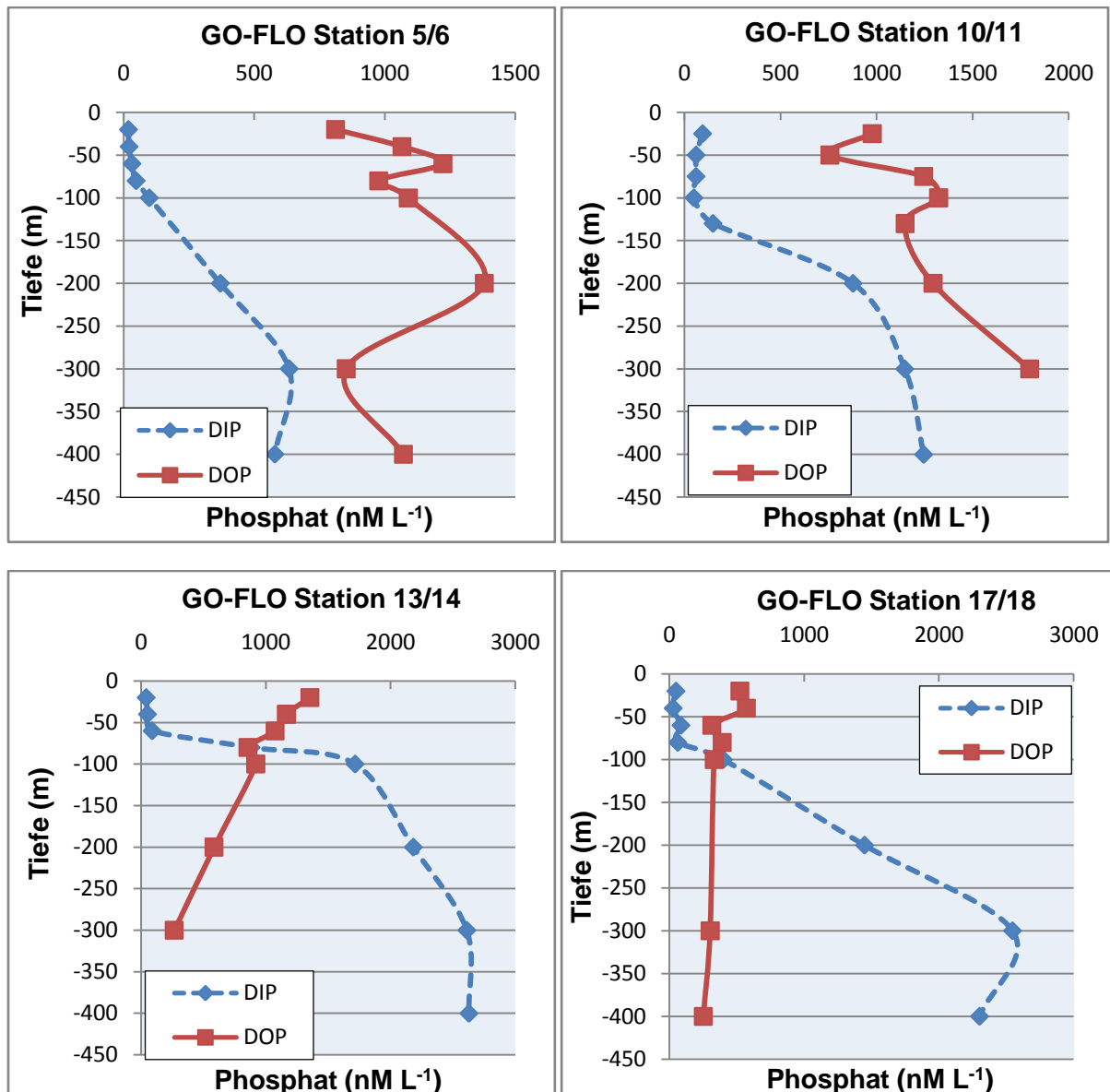


Abb. 20: DIP- und TDP-Tiefenprofile der GO-FLO Stationen der Expedition ANTXXVI-4: Links oben: Station 5/6, rechts oben: Station 10/11; links unten: Station 13/14; rechts unten: Station 17/18 (TENATSO). Die dazu gehörigen Schiffspositionen finden sich in Tabelle 3.

DIP-Tiefenprofile in den Ozeanen zeichnen sich durch niedrige Konzentrationen ($< 50 \text{ nM}$) in der oberflächennahen Schicht aufgrund von verstärkter Primärproduktion aus. Die Schicht von erschöpften DIP-Konzentration kann unterschiedlich tief sein. Bei den Profilen 10/11 und 5/6 liegt diese Schicht bei 100 m, was ein Beweis dafür ist, dass es sich bei diesen Beprobungen um Stationen in besonders oligotrophen Gebieten handelt.

Unterhalb der Schicht, innerhalb derer die DIP-Konzentrationen niedrig sind, erfolgt in allen vier DIP Profilen ein Konzentrationsanstieg von unterschiedlicher Bedeutung.

Die Konzentrationen steigen dann mit der Tiefe als Folge der Umwandlung von organischen P in DIP. Ein Maximum im Profil ist dort zu sehen, wo die maximale Remineralisierung von organischem P (partikulär und gelöst) stattfindet.

Das DOP-Profil ist, im Vergleich zu den DIP-Werten der jeweiligen Station, durch höhere Konzentrationen im Oberflächenwasser (innerhalb der oberen 100 m) gekennzeichnet, begründet durch vermehrte Ausscheidungsprozesse der biologischen Konsumenten.

Auffällig ist weiterhin, dass die Profile von DIP und DOP der Stationen 5/6 und 10/11, die auf der südlichen Erdhalbkugel liegen, im Vergleich ähnliche Verläufe zeigen.

Die Profilverläufe der DOP-Konzentrationen von GO-FLO-Station 5/6 und 10/11 zeichnen sich durch wesentlich höhere Konzentrationen, auch in der Tiefe, im Vergleich zu den DIP-Werten aus. In weiten Regionen des Ozeans, insbesondere in oligotrophen Oberflächengewässern, liegt ein großer Teil des gelösten P in Form von DOP vor. In diesen Regionen ist die Produktivität abhängig davon, wie hoch die Regenerationsrate des bioverfügbaren DIP aus DOP ist.

Die DOP-Profile der GO-FLO-Station 5/6 und 10/11 sind außerdem gekennzeichnet durch zwei Maxima. Diese liegen auf der Höhe der beiden vermuteten Chlorophyll-Maxima und sind bedingt durch erhöhte Primärproduktionen in diesen Tiefen. Weiterhin ist erkennbar, dass die Maxima in den DOP-Konzentrationen Minima in den DIP-Konzentrationen entsprechen, und ebenso die Minima in den DOP-Konzentrationen, bedingt durch verstärkte Remineralisierungsprozesse, erhöhte DIP-Konzentrationen bedeuten.

Die Profile der GO-FLO-Station 13/14 weisen ein charakteristisches Bild auf.

Der DIP-Gehalt an dieser Station ist, verglichen mit den Tiefenprofilen der Stationen 5/6 und 10/11 sehr hoch. Dies ist darauf zurück zu führen, dass sich die GO-FLO-Station 13/14 in der Nähe des Äquators und folglich im Auftriebsgebiet befindet. Dieses ist durch erhöhte Nährstoffkonzentrationen gekennzeichnet.

Bei der Betrachtung der DOP-Profile der Stationen 13/14 und 17/18 ist auffällig, dass die Konzentrationen unterhalb von 100 m Tiefe wesentlich niedriger sind, als die DIP-Konzentrationen. Erklären lässt sich diese Beobachtung damit, dass ein Großteil des DOP durch Bakterien in der Oberflächenschicht zu DIP hydrolysiert und nur ein kleiner Bruchteil in die Tiefsee übertragen wird. Somit ist die DOP-Konzentration in der Tiefe niedriger.

Außerdem werden in Zukunft die ANTXXVI-4-Daten der CTD und des Chlorophyll-Fluoreszenz-Sensors zum besseren Verständnis dieser Profil-Daten beitragen.

Ein ausgewähltes Tiefenprofil ist in Abbildung 21 dargestellt. Es zeigt die Ergebnisse der Messungen von Proben, die an der TENATSO-Zeitserienstation ($17,582^{\circ}$ N, $-24,253^{\circ}$ W) am 04. Mai 2010 genommen wurden (GO-FLO-Station 17/18).

Die Proben repräsentieren zwei Tiefenprofil zwischen 5 und 400 m. Bei dem blau dargestellten Profil handelt es sich um DIP, was direkt an Bord gemessen wurde.

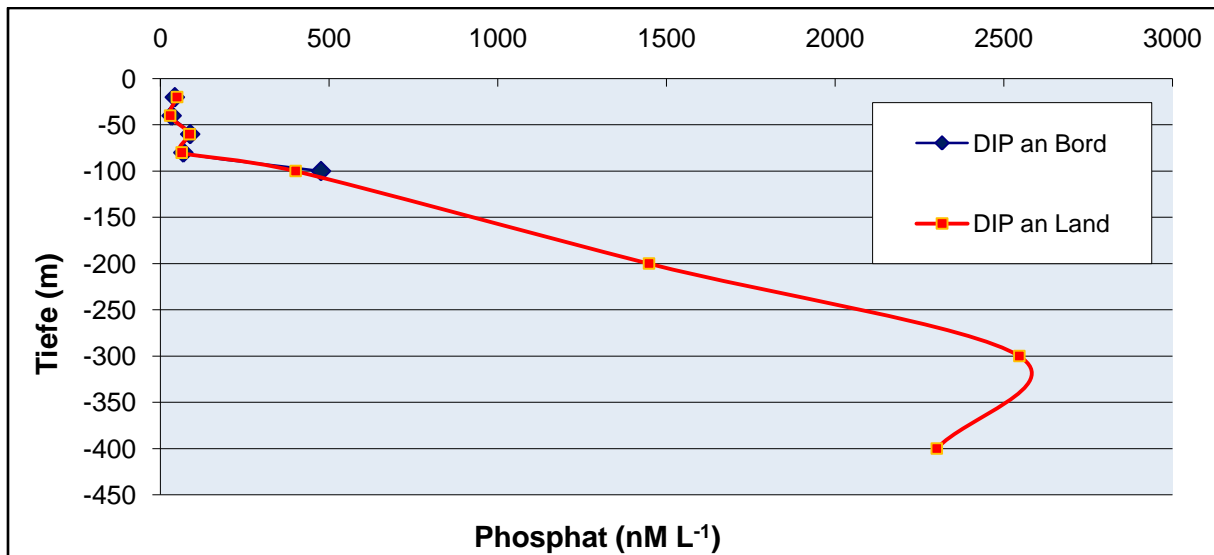


Abb. 21: Tiefenprofil der TENATSO-Zeitserienstation im tropischen Nord-Ost Atlantik (17,589°N, 24,252°W): DIP-Konzentration gemessen an Bord der Polarstern auf der Forschungsreise ANTXXVI-4 (blau), DIP-Konzentration gemessen im IFM-GEOMAR Reinluft-Labor (rot).

Das rote Profil zeigt die Werte von DIP-Proben, die im Reinluft-Labor des IFM-GEOMAR gemessen wurden. Hier ist zu erkennen, dass die Ergebnisse im Rahmen der Messungenauigkeit sehr gut übereinstimmen. Die Probenkonservierung durch Filtration und Einfrieren scheint die Methode der Wahl zu sein, auch für P-Proben mit nM Konzentrationen.

4.3 Bestimmung von DIP und DOP des Leaching-Experiments

4.3.1 Blank-Wert des Leaching-Experiments

Der experimentelle Blank-Wert des Leaching-Experiments dient der Bestimmung des Anteils an P, der durch die Proben-Manipulation bedingt ist.

Im Idealfall werden mehrere Blank-Werte, d.h. reine SW- bzw. MQ-Proben auf DIP und TDP analysiert. Daraus resultieren die Bestimmungsgrenzen des Leaching-Experimentes, was dem Mittelwert plus dreimal der SD dieser Blanks entspricht.

Für diese Arbeit lagen lediglich zwei Blank-Proben-Sätze (jeweils LEX SW DIP, BLEX SW DIP, LEX MQ TDP und MEX MQ DIP) vor, von denen einer unzureichende Werte lieferte (Blank2; sehr kleiner Wert beim SW- Leach und relativ hoch beim MQ-Leach), so dass für die Auswertung lediglich ein Blank-Probensatz (Blank1) für die Ermittlung von DIP-Konzentrationen in MQ und SW verfügbar war. Die Bestimmungsgrenze des hiesigen Leaching-Experiments liegt demzufolge bei dreimal dem Blank1-Wert. Für DIP in SW und MQ liegt der Blank1-Wert bei 0,044 nM, folglich sind die Bestimmungsgrenzen $3 \cdot 0,044 = 0,14$ nM. Für die TDP-Bestimmung des Blank1 in MQ ergab sich ein Wert von 2,90 nM, d.h., dass die Grenze für DOP bei 8,7 nM liegt.

Wichtig ist hier anzumerken, dass der experimentelle Blank-Wert unabhängig von dem LOD der LWCC-Methode ist. In absoluten Werten liegt dieser Blank-Wert eigentlich unterhalb des LOD, aber der Blank-Wert konnte trotzdem bestimmt werden, denn der Wert lag vor der Basislinienkorrektur oberhalb des LOD.

4.3.2 TDP aus Aerosolproben in MQ

Für die TDP-Bestimmung liegt der experimentelle Blank-Wert bei 8,7 nM. Dieser Wert liegt über allen LEX-TDP-Probe-Werten. Demnach kann eine Auswertung der DOP-Daten für diese Proben nicht durchgeführt werden. Für zukünftige Experimente dieser Art ist es daher dringend notwendig dieses Problem zu beheben. Zwei Ansätze zur Problemlösung könnten sein:

- Den Blank-Wert herabzusetzen, in dem man andere Filter benutzt, welche weniger starke Blank-Werte geben, oder in dem man die Filter anders behandelt (wäscht).
- Das TDP-Signal der Aerosole zu erhöhen durch den Gebrauch eines größeren Luftvolumens oder eines kleineren Wasservolumens beim Leaching-Versuch.

Weiterhin gibt eine größere Anzahl an Blank-Probensätzen einen zuverlässigeren Mittelwert, bei dem vor allem eventuelle kontaminierte Blank-Werte herausgenommen werden können. Außerdem ist fragwürdig, ob die Filterwahl der Aerosolprobe geeignet war, oder ob gegebenenfalls Adsorptionsprozesse der DOP-Fraktion an den Filtern stattfanden.

4.3.3 DIP aus Aerosolproben in MQ und SW

Die berechneten Werte der Leaching-Proben der Aerosole 1 bis 16 sind in Tabelle 4 dargestellt, eine ausführlichere Tabelle befindet sich im Tabellenanhang. Die gemessenen Konzentrationen, die unterhalb des LOD der LWCC-Methode lagen, wurden aus der Auswertung herausgenommen. Die DIP-Werte aus Aerosol-Proben in SW wurden durch die Differenzbildung zwischen BLEX und LEX berechnet. Aus den Konzentrationen erfolgt die Berechnung der Menge des löslichen P, die aus dem Aerosolfilter mit 200 mL SW bzw. MQ gelöst wurde, nachdem der Blank-Wert von diesem Probe-Wert abgezogen wurde. D.h. der erhaltene Wert ist tatsächlich nur noch durch die Partikel auf dem Aerosolfilter begründet.

Wie bereits im Methodenteil erklärt, sind die Aerosol-Proben durch Filtration eines bestimmten Luftvolumens gesammelt worden, weshalb anschließend die Berechnung der P-Menge in der Aerosol-Probe einer definierten Luft-Menge erfolgt. Für diese Normalisierung wird die P-Menge durch das Volumen der Luftprobe dividiert. Die Angabe erfolgt als Menge des löslichen P pro Kubikmeter in nM m^{-3} .

Allgemein ist zunächst festzustellen, dass das Signal von P in den Aerosol-Proben sehr klein ist. Insbesondere wurden wesentlich höhere DOP-Werte vermutet. Diese Tatsache lässt sich, wie bereits erwähnt, vermutlich vor allem durch das zu groß gewählte Leaching-

Volumen von 200 mL erklären. Das Signal war entsprechend zu gering und somit ist es empfehlenswert in Zukunft für nM Phosphat-Messungen eine 100 mL-Probe alleine zu verwenden. Dieses Volumen reicht laut [Buck *et al*, 2006] aus um Fe und Al und folglich auch P aus der Aerosolprobe herauszulösen.

Der Aerosolkollektor, der hier angewandt wurde, arbeitet mit kleinen Luftvolumina, weil er ursprünglich für die Betrachtung von Staubpartikeln mittels Elektronen- Mikroskopie konzipiert wurde. Für die Art von Experimenten, die hier durchgeführt wurden, muss in Zukunft ein Highvolume-Kollektor verwendet, oder zumindest ein erheblich größeres Luftvolumen beprobt werden.

ANTXXVI-4 Aerosol- proben Nr.	DIP SW (nM) in 200 mL	DIP MQ (nM) in 200 mL
Blank1	0,041	0,044
ANTXXVI-4 Aerosol- proben Nr.	DIP SW (nM m⁻³)	DIP MQ (nM m⁻³)
1	0,090	0,064
2	1,013	0,034
3	0,212	0,213
4	0,007	0,058
5	<LOD	0,149
6	0,069	<LOD
7		0,088
8	-0,023	0,095
9	0,219	0,108
10	0,063	0,113
11	0,032	0,183
12	-0,022	0,310
13	0,003	0,159
14	-0,005	0,071
15	0,008	0,067
16	-0,004	0,214

Tabelle 4: Berechnete Werte des Leaching-Experiments. Eine ausführlichere Tabelle befindet sich im Tabellenanhang. Die grau markierten Werte liegen in Folge der absoluten Messwerte unterhalb des LOD der Methode und wurden aus der Auswertung heraus genommen.

4.3.3.1 Vergleich von DIP in MQ und SW

Die Werte von DIP in SW sind nicht ganz so einfach zu erklären. Bis auf drei Werte liegen zunächst alle unterhalb des experimentellen Blanks von 0,14 nM. Auffällig ist jedoch, dass es sich bei etwa einem Viertel um negative Werte handelt. Dieses Phänomen tritt vor allem dann auf, wenn der BLEX-Wert größer ist, als der LEX-Wert, d.h. wenn die Konzentration von P im reinen SW des Leaching-Ansatzes vor dem Experiment größer war, als nach dem Lösen der Aerosol-Probe. Erklären lässt sich diese Beobachtung dadurch, dass in diesen Fällen kein Lösungsprozess stattfand, bei dem P aus dem Aerosol herausgelöst wurde in das SW, sondern es fanden Adsorptionsprozesse statt. Das DIP im SW wird demnach abgefangen und zwar kann dies auf zwei unterschiedliche Arten geschehen, wobei derzeit unklar ist, welcher Prozess tatsächlich in welchem Ausmaß stattfindet. Die Aerosolpartikel vermögen DIP aus dem SW zu adsorbieren, so dass sie auf dem Filter als partikuläre Fraktion zurückgehalten werden können [Krom et al, 1991; Ridame et al., 2002]. Desweiteren besteht die Möglichkeit, dass DIP aus dem SW während des Leachings an den Filter selbst adsorbiert wird. Beide Varianten führen zu letztlich niedrigeren LEX-DIP-SW-Werten. Weiterhin ist bei dem Vergleich der DIP-Werte, die aus den Aerosolproben durch Leaching mit SW und mit MQ erhalten wurden auffällig, dass die DIP-MQ-Werte im Allgemeinen wesentlich höher sind, als die des DIP in SW. Aerosol-P ist offenbar besser löslich in MQ, als in Oberflächen-SW. Lediglich bei drei von 16 Proben ist die Menge des DIP in SW größer, als die in MQ. In Abbildung 22 ist der direkte Vergleich von löslichem Aerosol- P in MQ und filtriertem SW mit einer 1:1-Graden dargestellt.

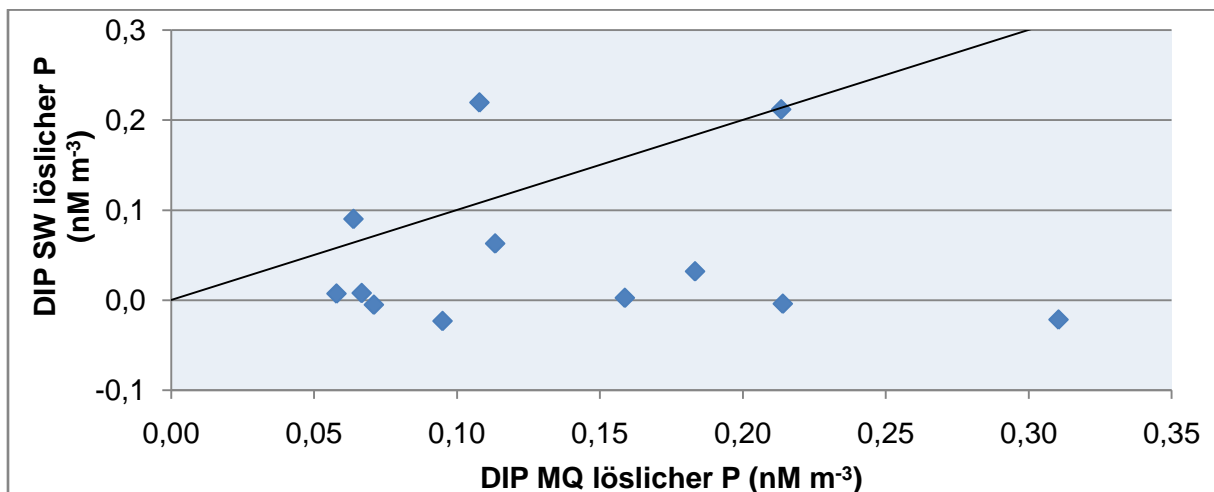


Abb. 22: Vergleich von löslichem Aerosol-P in MQ und filtriertem SW mit einer 1:1-Graden.

Der Wert von Aerosol-Probe 2 wurde heraus genommen, denn obwohl der Wert für DIP in SW hier keine Bedeutung hat, ist es unwahrscheinlich, dass er so stark von den anderen Werten abweicht. In Abbildung 22 ist folglich eine Tendenz zu erkennen: bei höheren

Löslichkeiten von DIP in MQ liegen die Punkte unterhalb der 1:1-Linie. Daraus lässt sich schließen, dass bei einer erhöhten Partikel-Menge auch die Adsorptionsprozesse im SW zunehmen. Der Unterschied in der Löslichkeit ist nicht bedingt durch Variationen der analytischen Methode. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede zwischen der MQ- und SW- Löslichkeit ist die pH-Differenz von Oberflächen-SW (pH 8,1) und MQ (pH 5,6), was zu unterschiedlichen Auflösungsraten des Aerosol P führt (ähnlicher Effekt für Fe von [Buck et al, 2006] beschrieben). Weiterhin kann die Salzmatrix des SW eine Rolle spielen. Temperatur-Effekte können ausgeschlossen werden, da die Experimente im temperierten Reinluft Container stattfanden.

4.3.3.2 Löslicher DIP in Aerosol-Proben und der Zusammenhang mit der Aerosol-Quelle

Nun soll die DIP-Löslichkeit aus den gesammelten Aerosol-Proben in MQ betrachtet werden. Es ist einfacher die Prozesse in MQ zu analysieren, da sie dann nur von der Charakteristik des Aerosols beeinflusst werden. In SW ist auch der Effekt der Salzmatrix zu berücksichtigen, was das Verständnis der Lösungseigenschaften erheblich erschwert.

In Abbildung 23 ist die Abhängigkeit der Menge des DIP pro Kubikmeter Aerosol-Probe (nM m^{-3}) von dem Breitengrad dargestellt. Man sieht deutlich die erhöhten Werte auf der Höhe von Südamerikanischen Staubquellen (z.B. Patagonien) (-40° bis -30°) und der Sahara (10° bis 25°), welche durch Staubevents in diesen Gebieten erklärt werden können. Weiterhin sieht man auch eine Erhöhung im Bereich zwischen dem 30. und 40. Breitengrad. Dies ist vermutlich durch verstärkte anthropogene Einflüsse aus Europa zu erklären.

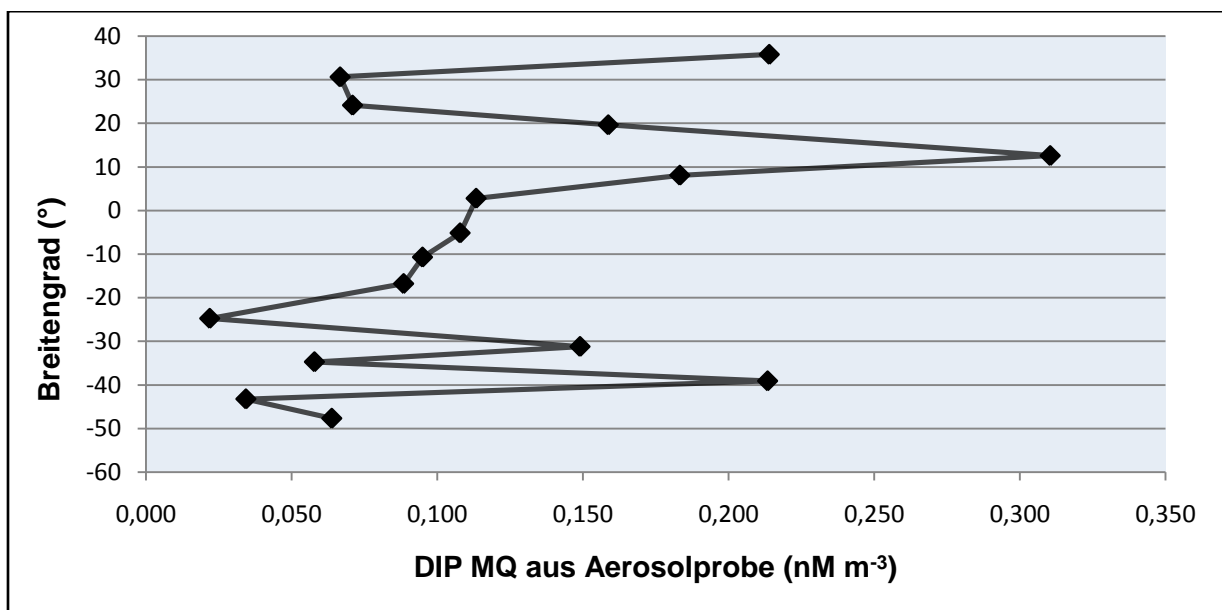


Abb. 23: Abhängigkeit der Menge des löslichen DIP pro Kubikmeter Aerosol-Probe, gelöst in MQ (nM m^{-3}) von dem Breitengrad ($^\circ$).

Um Aussagen darüber machen zu können, was die Unterschiede der Aerosol-Leaching-Proben-Konzentrationen ausmacht und um die oben stehenden Hypothesen der Herkunft der Aerosole zu überprüfen, muss man betrachten, woher die Luftmassen tatsächlich kamen, was ihre ursprüngliche Quelle war, ob Staub in der Luft am Herkunftsort vorhanden war und wie lange die Aerosolpartikel sich vor dem Eintrag in den Oberflächenozean in der Atmosphäre befanden.

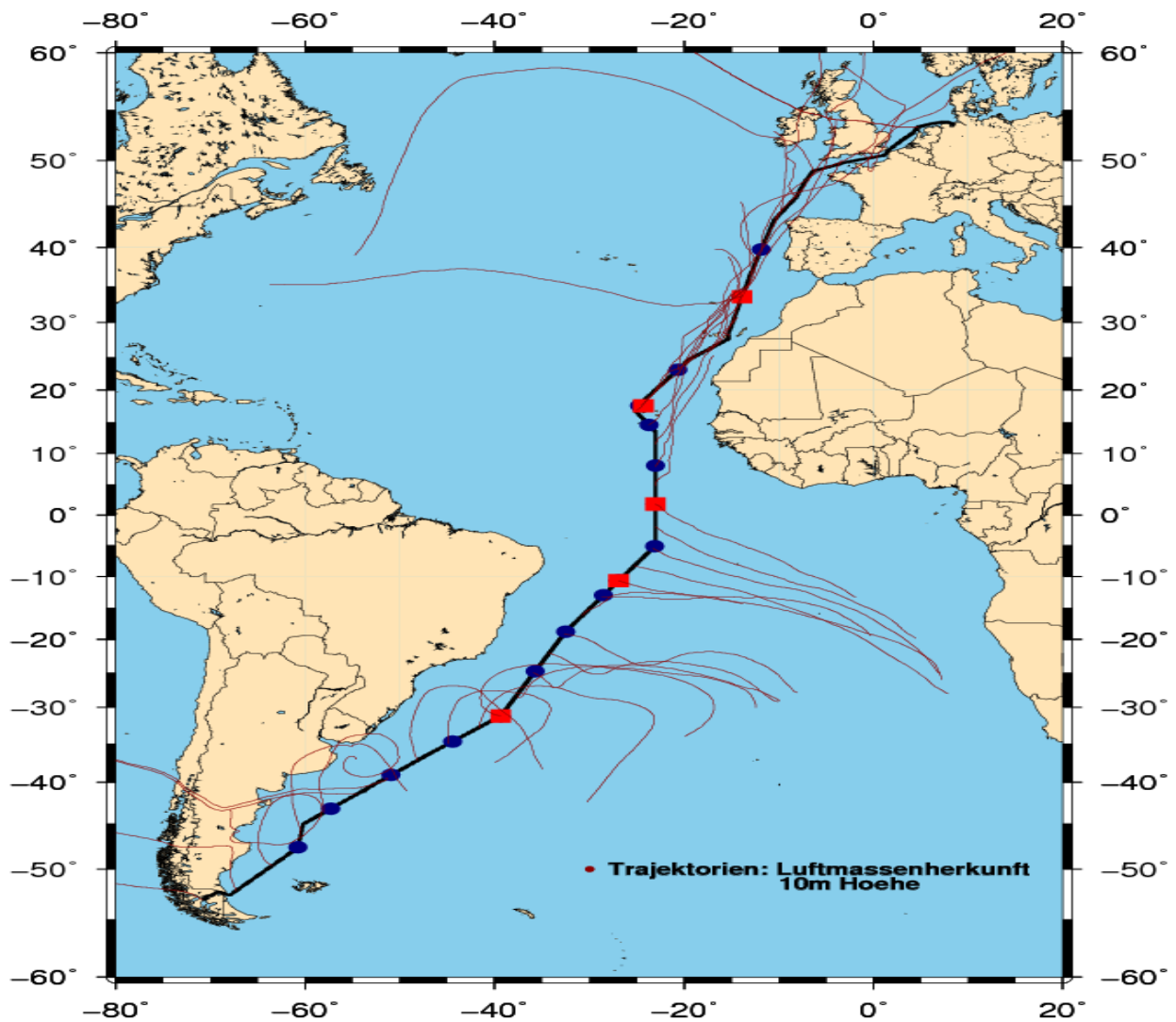


Abb. 24: Repräsentative „5-day Back-Trajectories“ für die Aerosolproben 1 bis 16 der Forschungsreise ANTXXVI-4 im Atlantischen Ozean zur Bestimmung der Herkunft der Luftmassen auf Schiffshöhe (10m). Kalkuliert mit dem [NOAA ARL HYSPLIT Model].

Zu diesem Zweck wurden für jede Aerosolprobe Trajektorien mit dem NOAA HYSPLIT-Modell auf fünf Tage zurück berechnet. Dies geschah wie bereits in Abschnitt 3.5 beschrieben, auf vier verschiedenen Höhen: 10 m, 500 m, 1000 m und 3000 m (Abb.25).

Man zieht neben der Schiffshöhe, auf der die Probenahme erfolgt, drei weitere Höhen zum direkten Vergleich heran, um tatsächlich die Herkunft so genau wie möglich zu bestimmen. Stimmen die Richtungen, aus denen die Luftmassen stammen in etwa überein, so kann man davon ausgehen, dass die Modellberechnung eine gute Näherung bildet.

Neben den HYSPLIT-Trajektorien wurden Satellitenbilder genutzt, welche zum Zeitpunkt der Expedition ANTXXVI-4 entstanden sind, um zu überprüfen, ob Staubevents stattgefunden haben, welche die Aerosol-Probenahme entlang der Fahrt-Route beeinflusst haben können.

Erhöhung der DIP-MQ-Werte aufgrund von Süd Amerikanischen Staubquellen

Die „5-Tage zurück Flugbahnen“ auf Schiffshöhe (10 m) sind in Abbildung 24 dargestellt und zeigen, dass sich die Luftmassen, die zu Beginn der Expedition in Form von Aerosol-Proben gesammelt wurden, über den Südamerikanischen Kontinent bewegt haben.

Für den Zeitraum der Expedition ist es schwierig eindeutige Satellitenbilder zu erhalten, welche Staubevents der Südamerikanischen Wüste wiedergeben, da in dem Gebiet sehr oft eine Wolkenschicht die Reflexions-Messungen der Meeresoberfläche und der Aerosol-Partikel, wie auch die Bestimmung der Farbigkeit des Ozeans verhindern.

Dennoch konnte, ausgehend von einer detaillierten Betrachtung der Satellitenbilder (SEAWIFS und MODIS in True Color) vermutet werden, dass am 10. wie auch am 12. und 16. April 2010 eine bedeutende Menge von Staub aus den Südamerikanischen Wüsten in Richtung des Südatlantik exportiert wurden.

Niedrige DIP-MQ-Werte im mittleren Süd Atlantik

In Abbildung 24 und 25 sieht man außerdem, dass sich die Luftmassen der Aerosolproben 6 bis 10 für die meiste Zeit der 5 Tage vor der Probenahme über dem Ozean bewegt haben und somit bereits viel von der ursprünglichen Fracht des kontinentalen Staubs durch nasse und/oder trockene Deposition entfernt wurde.

Hohe DIP-MQ-Werte bedingt durch Sahara-Staubevents

Laut den Trajektorien der Aerosol-Proben 10 bis 12 auf 10 m Höhe, hätte kein Sahara-Staub auf den Aerosolfiltern gesammelt werden können, dies war jedoch der Fall. Bei der Modellberechnung eines hypothetischen Partikels wird lediglich die vertikale Bewegung aufgrund von Druckgradienten (vertical motion mode, isobatic) betrachtet. Faktoren wie Windgeschwindigkeiten (isentrop) und Dichtegradienten (density) wurden nicht berücksichtigt. Mögliche Kreuzungen von Luftmassenpaketen wurden ebenfalls vernachlässigt. Die Trajektorien der Aerosolproben 10 bis 12 auf 3000 m Höhe zeigen, dass diese Luftmassen vom Land kommen und demzufolge Staubfraktionen und andere Aerosol-Partikel mit sich führen.

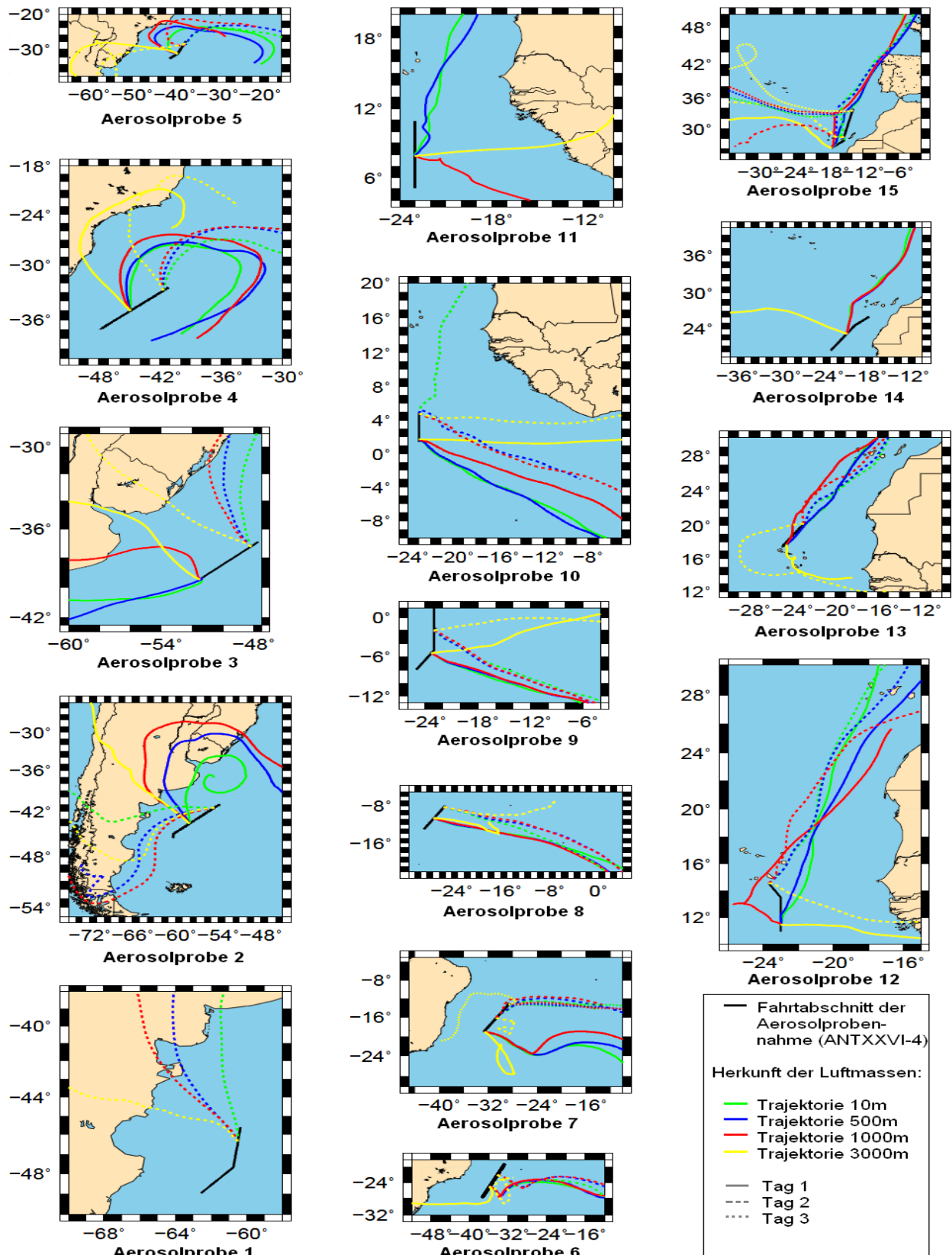


Abb. 25: Repräsentative „5-day Back-Trajectories“ für die Aerosolproben 1 bis 15 der Forschungsreise ANTXXVI-4 im Atlantischen Ozean zur Bestimmung der Herkunft der Luftmassen auf Schiffshöhe (grün), 500m (blau), 1000 m (rot) und 3000 m Höhe (gelb). Kalkuliert mit dem [NOAA ARL HYSPLIT Model].

Abbildung 26 zeigt ein Satellitenbild der Westküste Afrikas zwischen dem 25. April und dem 01. Mai 2010 zur Bestimmung der optischen Tiefe. Man sieht deutlich ein Band zwischen ca. 5 und 15°N, welches eine erhöhte optische Tiefe aufweist. Diese Werte zeigen erhöhte Aerosol-Konzentrationen in dem Gebiet und stimmen überein mit den P-Erhöhungen in den Leaching-Proben zwischen dem 5. und dem 15. Breitengrad (Abb. 23).

Das zu sehende Band ist die Staubfahne der Sahara, die von Westafrika bis in die Karibik reicht und mit einem Eintrag von jährlich etwa 200 Millionen Tonnen die bei weitem wichtigste Staubquelle für den Weltozean darstellt.

Interessant ist, dass die Luftmassen laut den HYSPLIT-Trajektorien nicht aus der Sahara kommen, jedoch mit den Satellitenbildern belegt werden kann, dass Staubevents statt fanden.

Hier kann das gravitationsbedingte Sedimentieren der Aerosolpartikel die oberen Ebenen des Luftmassen-Transports besonders wichtig werden lassen. Zum Beispiel tritt im Fall der Sahara-Luftmassen der Wüstenstaub-Transport häufig in der Höhe von 1 – 4 km [Carlson, Prospero, 1972] auf und die Gravitation kann Sahara-Staub in Proben einbringen, deren Ozeanoberflächen-Trajektorien (10 m) keinen Kontakt mit der Wüste hatten.

Eine weitere Erkenntnis ist, dass Luftmassen, die Kontinente mehr als 5 Tage vor ihrer Ankunft am Schiff überquerten, noch stark durch kontinentale Quellen beeinflusst werden.

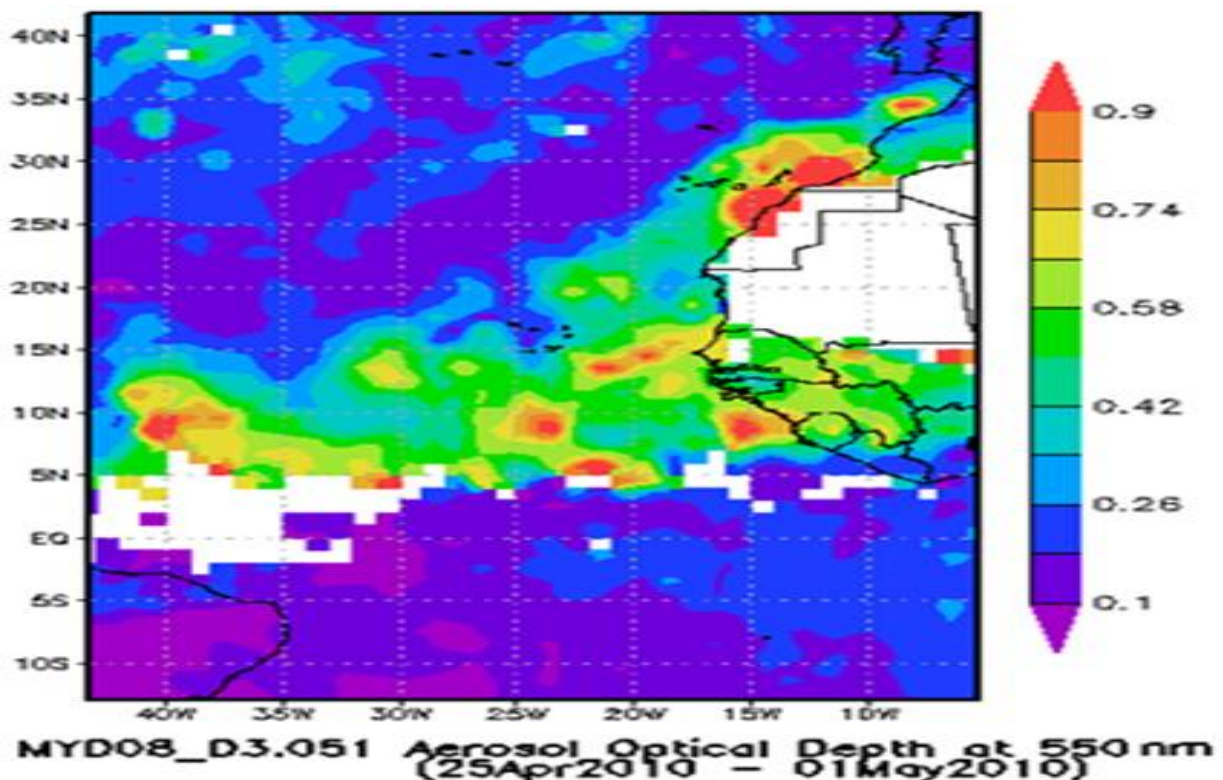


Abb. 26: Aerosolbestimmung über die optische Tiefe (25. Apr. - 01. Mai 2010) in dem Einfluss-Gebiet der Sahara.

DIP-MQ-Werte nördlich des Einflussgebietes der Sahara

Die Aerosolproben 14 und 15 wurden oberhalb des Staub-Gebietes der Sahara kollektiert, was anhand des Satellitenbildes (Abb.26) zu erkennen ist.

Die Trajektorien der Aerosol-Probe 16 (Abb.24) zeigen deutlich, dass die Luftmassen aus dem Nordeuropäischen Raum kommen, was die erhöhten DIP-Werte erklären könnte.

Eine andere mögliche DIP-Quelle könnte hier die Partikuläre-Fracht des Vulkans Eyjafjallajökull in Island sein, welcher zum Zeitpunkt der Expedition ANTXXVI-4 große Bedeutung in Europa hatte und der aufgrund der starken Partikel-Emission sogar zu Flugverboten führte. In Zukunft werden metallische Tracer darüber Aufschluss geben, sobald die Gesamtzusammensetzung der Aerosole analysiert wurde.

4.4 Aerosol-Phosphor Löslichkeit, atmosphärischer Fluss und biogeochemische Bedeutung

Staub aus den Wüstenregionen, z.B. Patagoniens und der Sahara, kommt durch den Eintrag von Makro- (Phosphor) und Mikronährstoffen (Eisen) eine entscheidende Rolle für die biologische Produktivität des Meeres zu. Die geochemischen Prozesse der Auflösung, des atmosphärischen Flusses und die daraus resultierende biogeochemische Bedeutung von Aerosol-P sollen im Folgenden analysiert werden.

4.4.1 Löslichkeit von DIP aus Aerosolen

Unter der Löslichkeit eines Elementes aus Aerosolen versteht man den Anteil des Elementes, der sich unter bestimmten Bedingungen lösen lässt. In dem hier untersuchten Beispiel von P ist dieser wie folgt definiert: Die Löslichkeit des DIP aus Aerosolen entspricht dem prozentualen Anteil von DIP, was aus dem Aerosol-Probe-Filter gelöst wurde, dividiert durch den gesamten P (TP) in der Aerosol-Probe. Die Löslichkeit von DOP bzw. TDP aus Aerosolen wird analog definiert. Im hier vorliegenden Fall wurden die Anteile des TP der Aerosol-Proben jedoch bislang noch nicht bestimmt. Diese Messungen werden in naher Zukunft erfolgen, so dass dann die relative Löslichkeit bestimmt werden kann. Derzeit können lediglich Vergleiche mit existierenden Daten aus früheren Experimenten ähnlicher Art angestellt werden. Es gibt jedoch bislang nur wenige Berichte von löslichen P-Konzentrationen aus Aerosolen über dem Atlantischen Ozean. Zu diesem Zweck wurden daher Veröffentlichungen von [Baker *et al*, 2006; 2010] herangezogen. Abbildung 27 zeigt die Menge des löslichen P pro Kubikmeter Aerosolprobe (nM m^{-3}) als Funktion des Breitengrades($^{\circ}$), wie sie von [Baker *et al*, 2006] während der Forschungsreise AMT13 vom 10. September bis 14. Oktober 2003 von Immingham (UK) bis Port Stanley, (Falkland Islands) bestimmt wurden.

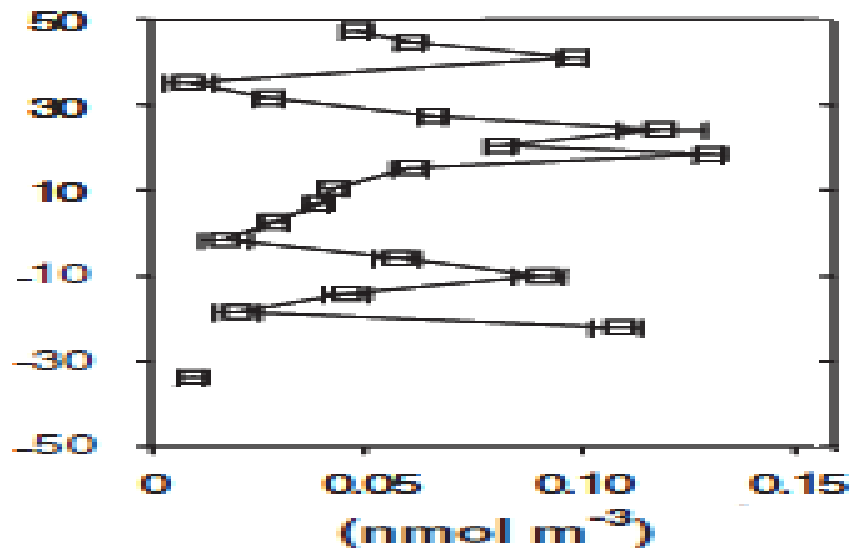


Abb. 27: Menge des löslichen P pro Kubikmeter Aerosolprobe (nM m^{-3}) als Funktion des Breitengrades($^{\circ}$); Forschungsreise AMT13 vom 10. September bis 14. Oktober 2003 von Immingham (UK) bis Port Stanley, (Falkland Islands) [Baker et al, 2006].

Die Variation des löslichen P mit dem Breitengrad, wie sie von [Baker et al, 2006] gefunden wurde, zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie er in dieser Arbeit für die DIP-Verteilung ermittelt werden konnte (Vgl. Abb.23). Die relativen Lagen der Minima und Maxima stimmen überein. Es ist jedoch zu bedenken, dass es sich bei [Baker et al, 2006] um die Löslichkeit von P in gepuffertem MQ bei einem pH-Wert von 7 handelt und die Expedition, bei der die Daten in Abbildung 27 erhoben wurden, im Herbst stattfand. So können die geringeren Konzentrationen, die [Baker et al, 2006] ermittelt haben, möglicherweise aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert, aber auch durch saisonal bedingte Unterschiede in den Aerosol-Depositionen [Werner et al, 2002; Wagener et al, 2008], erklärt werden.

4.4.2 Atmosphärischer Fluss

Trotz der momentan fehlenden Daten zur Bestimmung der relativen Löslichkeit der P Spezies aus den Aerosolen, kann der atmosphärische Fluss von löslichem P für jede Aerosol-Probe bestimmt werden. Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, muss man dafür zwischen trockener und nasser Deposition des Aerosols unterscheiden.

Die nasse Deposition, welche neben der trockenen Deposition eine wichtige Rolle spielen kann, wurde an Bord der Polarstern, während der Expedition ANTXXVI-4 nicht experimentell bestimmt, so dass hier nur beschrieben wird, wie der atmosphärische Fluss der nassen Deposition theoretisch ermittelt wird. Zunächst wird das Spül-Verhältnis (S_r) (typischer Wert: $S_r = 250$) definiert:

$$S_r = (C_{\text{Regen}} \cdot \rho) / C_{\text{part}} \quad \text{Mit : } \rho = \text{Luftdichte}$$

$$C_{\text{Regen}} = \text{Konzentration im Regen (g L}^{-1}\text{)}$$

$$C_{\text{part}} = \text{Partikel Konzentration in der Luft (g m}^{-3}\text{)}.$$

Der atmosphärische Fluss über die nasse Deposition kann dann wie folgt berechnet werden :

$$F_{\text{nass}} = C_{\text{Regen}} \cdot P \quad \text{Mit : } P = \text{Regen Menge (L m}^{-2}\text{)}$$

Die Werte der entsprechenden Regenmengen können aus klimatologischen Daten, wie beispielsweise dem *Global Precipitation Climatology (GPCP) Project des Laboratory for Atmospheres NASA Goddard Space Flight Centers* [<http://precip.gsfc.nasa.gov/>], entnommen werden.

Während der ANTXXVI-4-Expedition wurden nur die trockenen Partikel gesammelt (Aerosol-Proben), weshalb nur der Anteil des trockenen atmosphärischen P-Flusses, der theoretisch löslich ist, eingeschätzt wird. Dieser macht laut [Baker et al, 2006] nur etwa 25% des atmosphärischen Flusses im Atlantik aus. Die Kalkulationen erfolgen auf der Grundlage der MQ-Leaching-Proben-Messdaten. Die SW-Werte werden nicht betrachtet, da, wie bereits beschrieben, die Adsorptionsprozesse in diesen Proben zu schwer ins Gewicht fielen und somit die Auswertung dieser Daten nicht möglich ist.

Der atmosphärische Fluss, welcher durch die trockene Deposition gekennzeichnet ist (F_{trock}), kann über die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$F_{\text{trock}} = C_{\text{part}} \cdot V_d \quad \text{Mit: } C_{\text{part}} = \text{Partikel-Konzentration in der Luft (g m}^{-3}\text{)}$$

$$\approx \text{Partikel-Konzentration in der Deckschicht (nM m}^{-3}\text{)}$$

$$V_d = \text{Depositionsgeschwindigkeit (m s}^{-1}\text{)}$$

Für die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit (V_d) wurde von [Slinn und Slinn, 1980] ein Modell entwickelt, welches die starke Abhängigkeit des Flusses von der Aerosol-Partikel-Größe und der Windgeschwindigkeit berücksichtigt. Hier wird jedoch eine einfache Annahme gemacht, wie sie von [Duce et al, 1991] aufgestellt wurde: die Depositionsgeschwindigkeit (V_d) beträgt $1 \pm 3 \text{ cm s}^{-1}$. Dies entspricht einer Depositionsgeschwindigkeit (V_d) von $0,01 \text{ m s}^{-1}$ bzw. 36 m h^{-1} und gibt, laut [Baker et al, 2006], eine mittlere Depositionsgeschwindigkeit von groben Partikeln wieder.

Obwohl keine Partikel-Konzentrationen vorliegen, sind dennoch die Konzentrationen des löslichen DIP in MQ (nM m^{-3}) bekannt. Folglich kann trotzdem ein Fluss des löslichen DIP aus Aerosolen bestimmt werden, da Aerosol-Konzentrationen und Flüsse direkt proportional sind, wenn eine konstante Depositionsgeschwindigkeit angenommen wird.

Die P-Aerosol-Konzentrationen über dem Atlantik sind stark abhängig von dem Gebiet, welches die Luftmassen vor der Probenahme überquert haben und von ihrem Transportweg [Baker et al, 2006]. Daher werden die Aerosol-Proben zunächst in fünf Gruppen, entsprechend der Einflussgebiete die die Luftmassen vor der Probenahme erfahren haben, eingeteilt (siehe Tabelle VIIIa im Tabellenanhang; Vergleich [Baker et al, 2006]). Im Anschluss wurden die Mittelwerte der DIP-Konzentrationen in MQ (nM m^{-3}) für die jeweiligen Gebiete gebildet. Danach erfolgte die Berechnung des trockenen atmosphärischen DIP-Flusses nach der Gleichung $F_{\text{trock}} = C_{\text{part}} * V_d$ unter Verwendung einer Depositionsgeschwindigkeit von $V_d = 36 \text{ m h}^{-1}$. Die erhaltenen trockenen Flüsse pro Stunde, Tag und Jahr sind für jedes Gebiet in Tabelle 5 dargestellt.

Gebiet	Einfluss	Mittelwert der Aerosol-Proben	Konz. P MQ (nM m^{-3})	Trockener Fluss von löslichem DIP ($\text{nM m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Trockener Fluss von löslichem DIP ($\text{nM m}^{-2}\text{d}^{-1}$)	Trockener Fluss von löslichem DIP ($\text{nM m}^{-2}\text{y}^{-1}$)
1	Patagonien	1_2_3_4_5	0,104	3,73	89,5	32671
2	Süd Atlantik	6_7_8_9_10	0,085	3,07	73,6	26868
3	Sahara	11_12_13	0,217	7,82	187,7	68528
4	Nord Atlantik	14_15	0,069	2,48	59,6	21760
5	Europa	16	0,214	7,70	184,9	67487

Tabelle 5: Berechnung des trockenen atmosphärischen DIP Flusses.

Die approximierte Depositionsgeschwindigkeit stellt eine der größten Unsicherheiten in diesen Berechnungen dar und demnach die größte Fehlerquelle (bis zu 40%) [Baker et al, 2006; Arimoto et al, 2003]. Außerdem sind einfache Mittelwerte der Ergebnisse weniger Proben in einem bestimmten Gebiet nicht vollständig repräsentativ für den langfristigen Durchschnitt des dort gegebenen Einflusses, z.B. weil die Probenahme während relativ atypischen Luftstrom-Verhältnissen stattfanden.

Aufgrund der Möglichkeit, dass die Probenahme während weniger intensivem Mineralstaub-Transport, insbesondere über der Sahara, stattfand, wird der trockene Eintrag des löslichen P hier als untere Grenze angenommen [Vgl. Baker et al, 2006].

4.4.3 Biogeochemische Bedeutung

Mit den berechneten atmosphärischen Flüssen kann nun bestimmt werden, welche Menge an DIP die Aerosole pro Jahr in den Oberflächenozean des Atlantiks einbringen. Hierfür werden beispielhaft die oberen 10, 50 und 100 m betrachtet.

Das Intervall von 10 m wurde gewählt, denn dies ist die Tiefe innerhalb der die Aerosol-Einträge in den ersten 1 - 2 Tagen gemischt werden können [Buck et al, 2006].

Der trockene atmosphärische DIP-Fluss ($\text{nM m}^{-2} \text{y}^{-1}$) wird durch die entsprechend zu betrachtende Tiefe dividiert und die daraus erhaltene Konzentrationserhöhung in $\text{nM m}^{-3} \text{y}^{-1}$ wird in $\text{nM L}^{-1} \text{y}^{-1}$ umgerechnet. Die berechneten Werte finden sich in Tabelle 6 wieder.

Gebiet	Einfluss	Trockener Fluss von DIP ($\text{nM m}^{-2} \text{y}^{-1}$)	P Eintrag 10 m Tiefe ($\text{nM L}^{-1} \text{y}^{-1}$)	P Eintrag 50 m Tiefe ($\text{nM L}^{-1} \text{y}^{-1}$)	P Eintrag 100 m Tiefe ($\text{nM L}^{-1} \text{y}^{-1}$)
1	Patagonien	32671	3,27	0,65	0,33
2	Süd Atlantik	26868	2,69	0,54	0,27
3	Sahara	68527	6,85	1,37	0,69
4	Nord Atlantik	21759	2,18	0,44	0,22
5	Europa	67487	6,75	1,35	0,68

Tabelle 6: Umrechnung des trockenen atmosphärischen DIP-Flusses von $\text{nM m}^{-2} \text{y}^{-1}$ in $\text{nM L}^{-1} \text{y}^{-1}$ und Bestimmung der Menge an DIP die Aerosole pro Jahr in den Oberflächenozean (10, 50 und 100 m) einbringen.

Je tiefer die Betrachtung innerhalb der Wassersäule, desto kleiner werden die Konzentrationen. Generell ist sichtbar, dass der trockene atmosphärische Fluss von DIP pro Jahr die P-Konzentration im Atlantik nur wenig erhöht (Bereich von wenigen nM pro L innerhalb der oberen 10 m) und damit von geringer Bedeutung ist.

Man sieht jedoch auch, dass ein wesentlich größerer Fluss, als die, die im Zuge der Expedition bestimmt werden konnten (großes Staubevent), in oligotrophen Gewässern mit DIP Konzentrationen von $< 20 \text{ nM}$, eine bedeutende Erhöhung der DIP-Konzentrationen in den ersten Metern der Wassersäule bewirken können, wenn das Event z.B. einen hier kalkulierten Jahres-DIP-Eintrag pro Tag liefert.

Nur bei einem System, was das ganze Jahr lang durch starke Schichtung gekennzeichnet ist, kann der trockene atmosphärische DIP-Fluss eine Bedeutung haben, sonst ist der Einfluss gering.

Dies wird auch deutlich, wenn man die atmosphärischen Flüsse vergleicht mit Primärproduktions-Daten. Hierfür werden integrierte Primärproduktions-Werte der gesamten euphotischen Schicht von $0,01$; $0,1$ und $1,0 \text{ g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ verwendet, welche typisch sind von ultraoligotrophen bis hin zu mesotrophen Systemen. Diese werden mit Hilfe des Redfield-Verhältnis (C /N /P-Verhältnis: 106:16:1) umgerechnet in den P-Bedarf in $\text{M P m}^{-2} \text{y}^{-1}$ und kann so direkt verglichen werden mit den atmosphärischen Flüssen.

Primär- Produktion (g C m ⁻² d ⁻¹)	Primär- Produktion (M C m ⁻² y ⁻¹)	P Bedarf (M P m ⁻² y ⁻¹)
0,01	0,3039	0,0029
0,1	3,0388	0,0286
1	30,3888	0,2867

Tabelle 7: Umrechnen der integrierten Primärproduktions-Werte der gesamten euphotischen Schicht von 0,01; 0,1 und 1,0 g C m⁻² d⁻¹ mit Hilfe des Redfield-Verhältnis (C/P-Verhältnis: 106:1) in den P-Bedarf in M m⁻² y⁻¹.

Der Vergleich der P-Flüsse, die pro Jahr über die trockene Deposition in den Ozean eingetragen werden (21759 bis 68527 nM m⁻² y⁻¹; Tabelle 6), mit den geringsten Primärproduktionsraten (0,01 g C m⁻² d⁻¹) und dem daraus ermittelten P-Bedarf, der bei der Photosynthese entsteht und gedeckt wird (0,0029 M P m⁻² y⁻¹; Tabelle 7), weist einen Unterschied von bis zu zwei Zehnerpotenzen auf.

Dieser Faktor von 100 für die niedrigsten integrierten Primärproduktions-Werte zeigt, dass die Bedeutung des trockenen atmosphärischen DIP-Flusses, welcher auf der Grundlage der Expedition ANTXXVI-4 bestimmt wurde, eine untergeordnete Rolle spielt und dass andere P-Quellen den Nährstoffbedarf decken, vor allem in den Gebieten, wo die biologische Produktivität besonders groß ist (Unterschied von P-Fluss und -Bedarf von bis zu Faktor 10⁵). Wichtig zu bedenken ist dabei jedoch, dass Staubevents sehr unregelmäßig stattfinden. So kann ein massives Staub-Event schon auf kleiner Zeitskala durch den Eintrag von P eine bedeutende Rolle spielen [z.B. Ridame Guieu, 2002].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Bestimmung von gelöstem anorganischen Phosphor (DIP) und gelöstem organischen Phosphor (DOP) aus Aerosol-Proben (Leaching) und Seewasser-Proben, die während der Forschungsreise ANTXXVI-4 gesammelt wurden. Im Vordergrund stand dabei zunächst die Entwicklung und Optimierung einer spektrometrischen Methode.

Eine 1 m-Kapillare (LWCC) mit der MB-Chemie nach [Murphy und Riley, 1962] und mit einer Reaktionszeit von 30 min wurde verwendet, um die erwarteten niedrigen Konzentrationen von DIP und DOP (bis zu 5 nM) bestimmen zu können und ein Detektionslimit von 4,1 nM wurde erreicht. Die Messungen des gesamt gelösten P (TDP) wurden nach Bestrahlung von separaten Proben mit ultravioletter Licht durchgeführt. Die Konzentrationen des DOP wurden indirekt durch Differenzbildung (DOP = TDP - DIP) berechnet. Die optimalen UV-Bestrahlungsdauer der DOP-Proben für deren Photo-Oxidation wurde zu 2 h bestimmt.

Die gemessenen DIP-Konzentrationen der Oberflächen-SW-Proben lagen im Bereich von 11 bis 836 nM, die Konzentrationen des DOP umfassten eine Spanne von 0,523 bis 1,353 μM . Die P-Konzentrationen im Oberflächenozean des Atlantiks wiesen eine Breitengradabhängigkeit auf, mit den höchsten Konzentrationen im HNLC-Wasser im Südatlantik und den tiefsten Konzentrationen im tropischen Nordatlantik.

Die DIP Konzentrationen der vier Tiefen-Profile (bis zu 400 m Tiefe) entlang der ANTXXVI-4-Route erreichten einen Maximalwert von 2,63 μM und der kleinste Wert lag bei 18,13 nM.

Die DOP-Tiefenprofil-Werte variierten zwischen 0,253 und 1,797 μM und die vertikale Variation wurde durch biologische Prozesse erklärt.

Der Vergleich zweier Tiefenprofil-Messungen an Bord des FS Polarstern und an Land, im Reinluft-Labor des IFM-GEOMAR, führte zu der Erkenntnis, dass die Probenkonservation in Form von Filtration und Einfrieren geeignet scheint, um niedrige P-Konzentrationen zu bewahren.

Das Signal von P in den Aerosol-Leaching-Proben war allgemein sehr klein. Diese Tatsache lässt sich schätzungsweise durch das zu groß gewählte Leaching-Volumen von 200 mL erklären. Es ergaben sich experimentelle Blank-Werte des Leaching-Experiments für DIP von 0,14 nM und für DOP von 8,7 nM, so dass folglich eine Auswertung der DOP-Proben nicht erfolgen konnte, da diese alle unterhalb des Blank-Wertes lagen. Einige DIP-SW-Leaching-Werte waren negativ. Dies ist auf Adsorptionsprozesse zurückzuführen, die vorhandenes DIP aus dem SW durch Anhaften an Aerosol-Partikel oder den Filter abfangen und so die Konzentration verringern.

Die DIP-Werte der MQ-Leaching-Proben lagen alle (mit einer Ausnahme) oberhalb der Bestimmungsgrenze und umfassten einen Bereich von 0,022 bis 0,310 nM pro m^3 Aerosol-Probe.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Menge des löslichen DIP pro Kubikmeter Aerosol-Probe, gelöst in MQ (nM m^{-3}) von dem Breitengrad ($^\circ$) wies erhöhte Werte auf der Höhe von Südamerikanischen Wüstengebieten und der Sahara auf, welche durch Staubevents in diesen Gebieten erklärt werden können. Ebenso war ein erheblicher anthropogener Einfluss aus dem europäischen Raum zu erkennen.

Es wurden Luftmassen-Trajektorien-Analysen und Sattellitenbilder verwendet, um die Sahara und die Südamerikanischen Wüsten als Herkunftsbereiche zu verifizieren und die Luftmassen-Transportwege der Aerosol-Proben zu identifizieren.

Der atmosphärische P-Fluss, welcher über die trockene Deposition erfolgt, konnte approximiert werden. Hierfür wurden die Aerosolproben zunächst in fünf Gruppen entsprechend der Einflussgebiete, die die Luftmassen vor der Probenahme durchquert haben, eingeteilt. Der höchste trockene atmosphärische Fluss ergab sich für das Einfluss-Gebiet der Sahara ($68,527 \mu\text{M m}^{-2}\text{y}^{-1} = 6,853 \text{ nM L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ in 10 m Tiefe) und der kleinste Wert

wurde für das Gebiet des Nordatlantiks ($21,760 \mu\text{M m}^{-2}\text{y}^{-1} = 2,176 \text{ nM L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ in 10 m Tiefe) gefunden.

Der abschließende Vergleich mit integrierten Primärproduktions-Daten zeigte, dass die trockene atmosphärische Deposition von P durch Aerosol-Partikel für den Atlantischen Ozean entlang der Fahrtroute der ANTXXVI-4-Expedition von geringerer Bedeutung ist.

Die nächsten Schritte, die an diese Arbeit anknüpfen, sind folgende:

- Die relative Löslichkeit von DIP aus den Aerosol-Proben konnte bisher nicht ermittelt werden, da die TP-Anteile der Aerosolproben bislang noch nicht bestimmt wurden. Die Bestimmung wird in Zukunft erfolgen.
- Mit Hilfe der CTD- Daten können die Tiefenprofile besser ausgewertet und verstanden werden.

In Zukunft gibt es im Bereich der nM Phosphat-Forschung einiges zu beachten und zu tun.

In den nachfolgenden Experimenten sollten kleinere Wasser- bzw. größere Aerosol-Volumina in den Leaching-Versuchen verwendet werden, um bessere Signale zu erhalten und bessere Aussagen über die Löslichkeit treffen zu können.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist künftig die Identifizierung des Anteils der nassen Deposition am atmosphärischen Fluss, indem auf nächsten Expeditionen auch Regenwasserproben auf DIP und DOP analysiert werden.

Weiterhin ist es zukünftig interessant, die Kinetik der Löslichkeit von Phosphor (DIP und DOP) aus Staub dazu erforschen. Dafür sind jedoch große Konzentrationen an Staub notwendig (aufgrund der Bestimmungsgrenze), der sehr gut spezifiziert ist.

An zertifizierten Seewasser-Standards mit geringem Phosphor-Gehalt wird derzeit schon gearbeitet, allerdings liegt auch hier künftig ein Schwerpunkt in der Forschung, um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der unterschiedlichen Methoden weltweit besser abgleichen zu können.

Darüber hinaus ist der saisonal bedingte Staubeintrag und der damit verbundene DOP- und DIP-Eintrag bisher noch wenig erforscht und wird in Zukunft mehr in den Fokus einiger Forschungsgruppen rücken.

Speziell am IFM-GEOMAR sollte in Zukunft über die Weiterentwicklung des LWCC-Set-up nachgedacht werden. Hier wäre eine Automatisierung des Systems durch die Entwicklung eines computergestützten FIA-Systems bzw. die Nutzung eines Autoanalyser-Probengebers eine erhebliche Verbesserung.

Denkbar wäre auch der Gebrauch einer 2 m-LWCC, um das LOD herabzusetzen. Dieser Ansatz könnte besonders nützlich sein für P-Kreislauf-Studien in einigen ultraoligotrophen Gebieten wo die DIP-Konzentrationen unterhalb von 5 nM liegen.

6 Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. Arne Körtzinger, der mir die Möglichkeit gab meine Bachelorarbeit in der Chemischen Ozeanographie schreiben zu können.

Ein Dank geht an PD Dr. Hermann W. Bange für die konstruktive Kritik, die Unterstützung und die Möglichkeit an der Poseidon Reise P399/2&3 teilnehmen zu dürfen und die Erfahrungen, die ich dort sammeln durfte.

Ein großes Dankeschön an Dr. Thibaut Wagener, der mir das Thema der Bachelorarbeit angeboten hat, ein toller Betreuer war mit sehr viel Geduld, vielen Ratschlägen und Kommentaren zu jeder Zeit und der mir die Möglichkeit gegeben hat, viel lernen zu dürfen. Weiterhin danke für die Probenahme auf der Fahrt ANTXXVI-4.

Danke an Dr. Peter L. Croot für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die Bachelorarbeit schreiben zu können und für Materialien, Problemlösungen und das nette Arbeitsklima.

Ein spezieller lieber Dank an Kathrin Wuttig für die Geduld und das immer offene Ohr, die große Hilfe und Unterstützung, die Tipps und Kritiken.

Danke an Frank Malien für die Experten-Hilfe bei sämtlichen Nährstoff-Fragen, Reagenzien und Verbrauchsmaterialien und den ersten Kontakt, den ich mit der Nährstoff-Analytik während der M77/4 Expedition haben durfte.

Danke an Dr. Christian Schlosser, Dr. Maija Heller, Oliver Baars und Anna Dammshäuser für die Unterstützung bei der Probenahme und im Labor.

Danke an Dennis für die Korrekturen und Layout-Hilfen.

Last but not least: DANKE an meine Mutter, Andreas, meine Familie und Freunde für die Unterstützung während meines Studiums, Verständnis, Geduld, Korrekturen und einfach ALLES!

Die vorliegende Bachelorarbeit wurde im Rahmen von verschiedenen Projekten angefertigt: DAPOP, ANTXXVI-4, OCEANET.

Die Teilnahme des IFM-GEOMAR Aqueous Trace Oxidant and Metal Speciation Laboratory (ATOMS Lab) an der Fahrt ANTXXVI-4 und diese Bachelorarbeit wurden finanziert durch das DFG Projekt ADIOS-BAO (Atmospheric Dust and Irradiation effects on Ocean Surface processes - Biogeochemistry in the Atlantic Ocean) zuerkannt: PLC (CR145/18). Die Arbeit von Thibaut Wagener wird finanziert durch das EU Projekt (Marie Curie IEF, Grant agreement N°: PIEF-GA-2009-236694) DAPOP.

7 Literaturverzeichnis

- [Aminot & Kérouel, 1995] R. Kerouel, A. Aminot, *Anal. Chim. Acta* 318 (1996) 385– 390.
- [Aminot, Kerouel, 2004] Aminot, A.; Kerouel, R. *Deep-Sea Res., Part I: Oceanogr. Res. Pap.* 2004, 51.
- [Arimoto *et al.*, 2003] Arimoto, R., R. A. Duce, B. J. Ray, and U. Tomza (2003), Dry deposition of trace elements to the western North Atlantic, *Global Biogeochem. Cycles*, 17(1), 1010.
- [Armstrong *et al.*, 1966] Armstrong, F. A. J., P. M. Williams and J. D. H. Strickland. 1966. Photo-oxidation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature*, No.5048, 211, 481-483.
- [Auflitsch *et al.*, 1997] S. Auflitsch, D.M.W. Peat, I.D. McKelvie, P.J.Worsfold, *Analyst* 122 (1997) 1477.
- [Baker *et al.*, 2006] Baker, A. R., M. French, and K. L. Linge (2006), Trends in aerosol nutrient solubility along a west-east transect of the Saharan dust plume, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L07805.
- [Benitez-Nelson, 2000] Benitez-Nelson, C.R.,(2000) The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems, *Earth-Science Reviews*, 51, 109-135, 2000.
- [Bergametti, 1992] Bergametti, G., E. Remoudaki, R. Losno, E. Steiner, and B. Chatenet (1992), Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean, *J. Atmos. Chem.*, 14, 501 – 513.
- [Bjorkman, Karl, 1994] Bjorkman, K.; Karl, D. M. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1994, 111, 265.
- [Broberg, Persson, 1988] O. Broberg, G. Persson, *Hydrobiologia* 170 (1988) 61.
- [Broecker, Peng, 1982] Broecker, W. S.; Peng, T. H. *Tracers in the Sea*; Lamont-Doherty Geological Observatory: Columbia University, 1982.
- [Buck *et al.*, 2006] Buck, C. S., W. M. Landing, J. A. Resing, and G. T. Lebon (2006), Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q04M07.
- [Carlson, Prospero, 1972] Carlson, T.N., Prospero, J.M., 1972. The large-scale movement of Saharan air outbreaks over the northern equatorial Atlantic. *Journal of Applied Meteorology* 11,283-297.
- [Chen *et al.*, 1992] H.W. Chen, I.D. Brindel, X.C. Le, *Anal. Chem.* 64 (6) (1992) 667.
- [Chen, 2004] Chen, Y., University of Maryland, 2004.
- [Clark *et al.*, 1999] Clark, L. L.; Ingall, K. E.; Benner, R. *Am. J. Sci.* 1999, 2999, 724.
- [Cotner, 1992] Cotner, J. B.; Wetzel, R. G. *Limnol. Oceanogr.* 1992, 37, 232.
- [Cotner, 2002] Cotner, J. B.; Biddanda, B. A. *Ecosystems* 2002, 5, 105.
- [Delaney, 1998] Delaney, M. L. *Global Biogeochem. Cycles* 1998, 12, 563.
- [Dore *et al.*, 1996] John E. Dore, Terrence Houlihan, Dale V. Hebel, Georgia Tien, Luis Tupas and David M. Karl; Freezing as a method of sample preservation for the analysis of dissolved inorganic nutrients in seawater; *Marine Chemistry*, 53, 3-4, 1996, P. 173-185.
- [Duce *et al.*, 1991] Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193–259.

- [Faul *et al*, 2005] Faul, K. L.; Paytan, A.; Delaney, M. L. *Mar. Chem.* 2005, 97, 307.
- [Follmi , 1995] Follmi, K. B. *Geology* 1995, 23, 859.
- [Follmi , 1996] Follmi, K. B. *Earth Sci. Rev.* 1996, 40, 55.
- [Fuller, 1972] Fuller, W. H. In *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*; Fairbridge, W. R., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1972; Vol. IVA.
- [Gimbert *et al.*, 2007] Laura J. Gimbert, Philip M. Haygarth , Paul J. Worsfold; Determination of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters using flow injection with a long path length liquid waveguide capillary cell and solid-state spectrophotometric detection; *Talanta* 71 (2007) 1624–1628
- [Gimbert *et al*, 2007a] L.J. Gimbert, P.J.Worsfold, *Trends Anal. Chem.* 26 (9) (2007) 914.
- [Graham, Duce, 1979] Graham, W. F., R. A. Duce (1979). Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1195– 1208.
- [Graham *et al.*, 2003] Graham, B., *et al.* (2003), Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4765.
- [Grasshoff, 1999]. H.P.Hansen F. Koroleff, in: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M. (Hrsg.), *Methods of Seawater Analysis*, 3.Auflage, Wiley-VCH, 1999 Weinheim, 59.
- [Holtan *et al*, 1988] H. Holtan, L. Kamp-Nielsen, A.O. Stuanes, *Hydrobiologia* 170 (1988) 19.
- [Johnson, 1971] D.L. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971), 411.
- [Johnson, 1985] D.B. Johnson, P.J.Wangersky, *Limnol. Oceanogr.* 30 (1985) 966–971.
- [Karl *et al*, 2001] Karl, D. M., K. M. Bjorkman, J. E. Dore, L. Fujieki, D.V. Hebel, T. Houlihan, R. M. Letelier, and L. M. Tupas (2001), Ecological nitrogen-to-phosphorus stoichiometry at station ALOHA, *Deep Sea Res., Part II*, 48, 1529–1566.
- [Karl *et al*, 2002] D.M. Karl, K.M. Björkman D.A.Hansell, C.A.Carlson (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier, California, London, 2002, p.249.
- [Karl, Tien, 1992] D.M. Karl, G. Tien, *Limnol. Oceanogr.* 37 (1992), 105–116.
- [Krom *et al*, 1991] Krom, M. D., N. Kress, S. Brenner, L. I. Gordon. 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 36: 424-432.
- [Krom *et al*, 2005] M.D. Krom, E.M.S. Woodward, B. Herut, N. Kress, P. Carbo, R.F.C. Mantoura, G. Spyres, T.F. Thingstad, P. Wassmann, C. Wexels-Riser, V. Kitidis, C.S. Law, G. Zodiatis, *Deep-Sea Res. II* 52 (2005) 2879.
- [Koroleff, 1969] Koroleff, F., 1969-1970. Determination of total nitrogen in natural waters by means of persulfate oxidation. International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Pap. CM 1969/C.8, 1970.
- [Koroleff, 1999] H.P.Hansen F. Koroleff, in: K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, 159, 172.
- [Kremling, Wenck, 1986] Kremling, K., Wenck, A., 1986, On the storage of dissolved inorganic phosphate, nitrate and reactive silicate in Atlantic Ocean water samples, *Meeresforschung*, 31, 69-74.
- [Li, Hansell, 2008] Li, Q. P., and D. A. Hansell (2008), Intercomparison and coupling of magnesium-induced co-precipitation and long-path liquid-waveguide capillary cell techniques for trace analysis of phosphate in seawater, *Anal. Chim. Acta*, 611, 68– 72.

- [*Loye-Pilot, Martin*; 1996] LOY^Y E-PILOT, M. D., AND J. M. MARTIN. 1996. Saharan dust input to the Western Mediterranean: An eleven years record in Corsica, p. 191–199. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- [*Ma, et al*, 2008] J. Ma, D.X. Yuan, Y. Liang, *Mar. Chem.* 111 (2008) 151.
- [*Ma, et al*, 2009] Ma, J., D. Yuan, M. Zhang, and Y. Ling (2009), Reverse flow injection analysis of nanomolar soluble reactive phosphorus in seawater with a long path length liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection, *Talanta*, 78, 315– 320.
- [*Mahaffey et al*, 2004] Mahaffey, C., Williams, R.G., Wolff, G.A., Anderson, W.T., 2004. Physical supply of nitrogen to phytoplankton in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB1034.
- [*Maher, Woo*, 1998] W. Maher, L. Woo, *Anal. Chim. Acta* 375 (1998), 5.
- [*Mahowald et al*, 2005a] Mahowald, N., P. Artaxo, A. Baker, T. Jickells, G. Okin, J. Randerson, and A. Townsend (2005a), Impact of biomass burning emissions and land use change on Amazonian atmospheric cycling and deposition of phosphorus, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4030.
- [*Mahowald et al*, 2008] N. Mahowald, Timothy D. Jickells, Alex R. Baker, Paulo Artaxo, Claudia R. Benitez-Nelson, Gilles Bergametti, Tami C. Bond, Ying Chen, David D. Cohen, Barak Herut, Nilgun Kubilay, Remi Losno, Chao Luo, Willy Maenhaut, Kenneth A. McGee, Gregory S. Okin, Ronald L. Siefert, Seigen Tsukuda, The global distribution of atmospheric phosphorus deposition and anthropogenic impacts, *Global Biogeochem. Cycles*, 22, GB4026.
- [*Murphy, Rileys*, 1962] Murphy, J. and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31– 36.
- [*Neves et al*, 2008] M.S.A.C. Neves, M.R.S. Souto, I.V. Tóth, S.M.A. Victal, M.C. Drumond, A.O.S.S. Rangel, *Talanta* 77 (2008) 527.
- [*NOAA ARL HYSPLIT Model*] Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2010. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD; Meteorologische Daten: GDAS archiv (Dec 2004-) of NCEP Global Data Assimilation System (GDAS) model output.
- [*Patey et al*, 2008] Patey, M. D., M. J. A. Rijkenberg, P. J. Statham, M. C. Stinchcombe, E. P. Achterberg, and M. Mowlem (2008), Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations, *Trends Anal. Chem.*, 27, 2, 169–182.
- [*Patey et al*, 2010] Interferences in the analysis of nanomolar concentrations of nitrate and phosphate in oceanic waters, Matthew D. Patey, Eric P. Achterberga, Micha J.A. Rijkenberga, Peter J. Stathama, Matthew Mowlemb, *Analytica Chimica Acta* 673 (2010) 109–116.
- [*Paytan, McLaughlin*, 2007]. A. Paytan, K. McLaughlin, The Oceanic Phosphorus Cycle, *Chem. Rev.* 2007, 107, 563-576.
- [*Prospero et al*, 1996] Prospero, J. M.; Barret, K.; Church, T.; Dentener, F.; Duce, R. A.; Galloway, J. N.; Levy, H.; Moody, J.; Quinn, P. *Biogeochemistry* 1996, 35, 27.
- [*Pulido-Villena, Rérolle, Guieu*, 2010] Pulido-Villena, E., V. Rérolle, and C. Guieu (2010), Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01603.
- [*Raven*, 1999] Raven, J. A.; Falkowski, P. G. *Plant Cell EnViron.* 1999, 22.

- [Redfield, 1934]. Redfield A.C., 1934. "On the proportions of organic derivations in sea water and their relation to the composition of plankton". In "James Johnstone Memorial Volume". (ed. R.J. Daniel). University Press of Liverpool, 177-192.
- [Redfield, 1958] Redfield, A. C. *Am. Sci.* 1958, 46, 205.
- [Redfield, 1963] Redfield, A.C., Ketchum. B.H. and Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: M.N. Hill (Editor), *The Sea*, Vol.2, Wiley-Interscience, New York, 26- 76.
- [Ridame, Guieu, 2002] Ridame, C., and C. Guieu (2002), Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea, *Limnol. Oceanogr.*, 47(3), 856–869.
- [Robards et al, 1994] K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H. Casey, *Anal. Chim. Acta* 287 (1994) 147.
- [Ruzicka et al, 1975] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 145.
- [Schlesinger, 1991] Schlesinger, W. H. *Biogeochemistry, An Analysis of Global Change*; 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 1991.
- [Slinn, Slinn 1980] Slinn, S. A., and W. G. N. Slinn (1980), Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.*, 14, 1013–1016.
- [Spokes et al, 2000] Spokes, L. J., S. G. Yeatman, S. E. Cornell, and T. D. Jickells (2000), Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean. The importance of south-easterly flow, *Tellus, Ser. B*, 52, 37–49.
- [Sverdrup, et al, 1942] Sverdrup, J. U.; Johnson, M. W.; Fleming, R. J. *The Oceans*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1942.
- [Thingstad et al, 2005] Thingstad, T. F.; Krom, M. D.; Mantoura, R. F. C.; Flaten, G. A. F.; Groom, S.; Herut, B.; Kress, N.; Law, C. S.; Pasternak, A.; Pitta, P.; Psarra, S.; Rassoulzadegan, F.; Tanaka, T.; Tselepidis, A.; Wassmann, P.; Woodward, E. M. S.; Riser, C. W.; Zodiatis, G.; Zohary, T. *Science* 2005, 309, 1068–1071.
- [Toggweiler, 1999] Toggweiler, J. R. *Nature* 1999, 400, 511.
- [Tyrrell, 1999] Tyrrell, T. *Nature* 1999, 400, 525.
- [Wagener et al., 2008a] Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet, and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochem. Cycles*, 22, GB2006.
- [Walsh, 1989] Walsh, T. W. 1989. Total dissolved nitrogen in seawater: A new high temperature combustion method and a comparison to photooxidation. *Marine Chemistry*, 26, 295-311.
- [Werner et al, 2002] Werner, M., I. Tegen, S. P. Harrison, K. E. Kohfeld, I. C. Prentice, Y. Balkanski, H. Rodhe, and C. Roelandt (2002), Seasonal and interannual variability of the mineral dust cycle under present and glacial climate conditions, *J. Geophys. Res.*, 107(D24), 4744.
- [Wu et al, 2000] Wu, J. F., W. Sunda, E. A. Boyle, and D. M. Karl (2000), Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean, *Science*, 289, 759– 762, doi:10.1126/science.289.5480.759.
- [Zhang, Chi, 2002] Zhang, J. Z., and J. Chi (2002), Automated analysis of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters with liquid waveguide, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1048– 1053,
- [Zhang et al, 1999] J.Z. Zhang, C.H. Fischer, P.B. Ortner, *Talanta* 49 (1999) 293.

8 Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
ATP	Adenosintriphosphat
Ca	Calcium
Chl a	Chlorophyll a
Dest.	Destilliert
DIP	dissolved inorganic phosphorus
DNA	Desoxyrebonucleinsäure
DOC	dissolved organic carbon
DOP	dissolved organic phosphorus
Fe	Eisen
Gl.	Gleichung
HCl	Salzsäure
Konz.	Konzentriert bzw. Konzentration
LNLC	low nutrient low chlorophyll Region
LOD	Limit of detection; Nachweisgrenze
LPSW	Low Phosphate Seawater
LWCC	liquid waveguide capillary cell
M	Mol
MAGIC	magnesium induced co-precipitation
MB	Molybdän-Blau
Mg	Magnesium
min	Minuten
MQ	Milli-Q Wasser
N₂	Stickstoff
nm	nano Meter
nM	nanomolar bzw. nano Mol
P	Phosphor
PMB	Phospho- Molybdän- Blau
RSD	relative Standardabweichung
Sb	Antimon
SD	Standard deviation – Standardabweichung
SNP	soluble non-reactive phosphorus
SRP	soluble reactive phosphorus
SW	Seewasser
TDP	total dissolved phosphorus

9 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1: Biologisch wichtige Phosphor-Verbindungen [Paytan, McLaughlin, 2007].	12
Abb. 2: Der marine Phosphor-Zyklus. Flussraten sind kursiv angegeben und stammen von [Benitez-Nelson, 2000] und [Follmi, 1995]; [Paytan, McLaughlin, 2007].	13
Abb. 3: Reaktionsgleichungen der Phosphor-Molybdänblau Methode nach [Koroleff, 1969].	20
Abb. 4: Karte der Expeditions-Route ANTXXVI-4 : Beprobte GO-FLO-Stationen.	24
Abb. 5: Aerosolkollektor des Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (CNRS-FRANCE) Links: Im Einsatz auf einem Forschungsschiff; rechts: Funktionsweise: 1: Luftschlauch zwischen Filterhaltern und Pumpe, 2: Eintritt der Luft, 3: Austritt der filtrierten Luft, 4: Scheibe mit 4 Öffnungen für Aerosolfilter, 5: Rotierende Scheibe zum Schließen & Öffnen, 6: Motor für Scheibe 5, 7: Kontrollkabel zum Computer, 8: Filterhalter.	25
Abb. 6: Protokoll für die DIP-Konzentrationsbestimmung.	28
Abb. 7: Foto des Versuchsaufbaus im Reinluft-Labor des IFM-GEOMAR (FB2,CH).	30
Abb. 8: Schematischer Versuchsaufbau des 1m-LWCC Spektrometers. Design basiert auf [Patey et.al.,2008], Flussraten in ml/min. Bauteile der Apparatur: 1 m LWCC mit 550 µm internem Durchmesser und 250 µL Innenvolumen (World Precision Instruments, Sarasota, FL, USA); Peristaltikpumpe (Dynamax) ausgestattet mit Tygon-Schlauch; Miniatur- Wolfram-Halogenlampe (LS-1 Ocean Optics Inc., Orlando, USA) ; Miniatur USB4000 Glasfaser Spektrometer (Ocean Optics Inc., Dunedin, FL, USA) ; 2 SMA- QP400-2-VIS/NIR Glasfaser Kabel mit 400 µm Durchmesser (Ocean Optics Inc., FL, USA); 1,0 mm i.D. Teflonschlauch für die Reagenzleitungen.	30
Abb. 9: Alle Reaktionszeit-Untersuchungen im direkten Vergleich.	35
Abb. 10: Beispiel einer linearen Regression einer DIP Kalibration in MQ.	36
Abb. 11: Beispiel einer linearen Regression einer DIP Kalibration in LPSW.	36
Abb. 12: Alle DIP MQ Kalibrationen mit der durchschnittlichen Steigung von $m = 0,0014$.	37
Abb. 13: Alle DIP LPSW Kalibrationen mit der durchschnittlichen Steigung von $m = 0,0014$.	37
Abb. 14: DIP Kalibration in MQ und Mittelung über die letzten 30 s (blau) bzw. 2 min (rot) der 5-minütigen Messung.	38
Abb. 15: Gegenüberstellung von DIP (grün) und DOP (blau) Kalibration in MQ und Vergleich von UV-oxidierten (blau) und unbestrahlten DOP Standards (rot) in MQ.	40

Abb. 16: Anteil des wiedergefundenen β -Glycerophosphat-Standard in Form von SRP (nM L^{-1}) relativ zum theoretischen Wert, in Abhängigkeit von den unterschiedlichen UV-Bestrahlungszeiten. Die eingesetzten Standards hatten folgende Konzentrationen: 0 nM (blau), 10 nM (rot), 50 nM (grün), 100 nM (schwarz) und 250 nM β -Glycerophosphat (gelb).	41
Abb. 17: Bestimmung der optimalen Bestrahlungsdauer der TDP-Proben mit UV-Licht. DOP-Kalibrationsgraden nach 30 min, 1 h, 2 h und 4 h UV-Oxidationszeit.....	42
Abb. 18: Balkendiagramm: Abhängigkeit der Phosphat-Konzentration vom Breitengrad, gemessen in 20 – 25 m Tiefe. TDP-Konzentrationen (rot) und SRP Konzentrationen (blau). Lückenhafte Probenahme führt zu fehlenden TDP-Messwerten im Diagramm.	44
Abb. 19: Chlorophyll a-Gehalt im Oberflächenozean des Atlantik, April bis Mai 2010 (SeaWIFS). Zusätzlich ist die Fahrtroute der ANTXXVI-4 Expedition eingezeichnet.....	45
Abb. 20: DIP und TDP Tiefenprofile der GO-FLO Stationen der Expedition ANTXXVI-4: Links oben: Station 5/6, rechts oben: Station 10/11; links unten: Station 13/14; rechts unten: Station 17/18 (TENATSO).....	47
Abb. 21: Tiefenprofil der TENATSO Zeitserienstation im tropischen Nord-Ost Atlantik ($17,589^{\circ}\text{N}$, $24,252^{\circ}\text{W}$): DIP Konzentration gemessen an Bord der Polarstern auf der Forschungsreise ANTXXVI-4 (blau), DIP Konzentration gemessen im IFM-GEOMAR Reinluft-Labor (rot).	49
Abb. 22: Vergleich von löslichem Aerosol- P in MQ & filtriertem SW mit einer 1:1 Geraden. .52	
Abb. 23: Abhängigkeit der Menge des löslichen DIP pro Kubikmeter Aerosol-Probe, gelöst in MQ (nM m^{-3}) von dem Breitengrad ($^{\circ}$).....	53
Abb. 24: Repräsentative „5-day Back-Trajectories“ für die Aerosolproben 1 bis 16 der Forschungsreise ANTXXVI-4 im Atlantischen Ozean zur Bestimmung der Herkunft der Luftmassen auf Schiffshöhe (10m). Kalkuliert mit dem [NOAA ARL HYSPLIT Model].	54
Abb. 25: Repräsentative „5-day Back-Trajectories“ für die Aerosolproben 1 bis 15 der Forschungsreise ANTXXVI-4 im Atlantischen Ozean zur Bestimmung der Herkunft der Luftmassen auf Schiffshöhe (grün), 500m (blau), 1000 m (rot) und 3000 m Höhe (gelb) . Kalkuliert mit dem [NOAA ARL HYSPLIT Model].....	56
Abb. 26: Aerosolbestimmung über die optische Tiefe (25.Apr. – 01.Mai 2010) in dem Einfluss-Gebiet der Sahara.....	57
Abb. 27: Menge des löslichen P pro Kubikmeter Aerosol-Probe (nM m^{-3}) als Funktion des Breitengrades($^{\circ}$); Forschungsreise AMT13 vom 10. September bis 14. Oktober 2003 von Immingham (UK) bis Port Stanley, (Falkland Islands) [Baker et al, 2006].	59

<i>Tabelle 1: Ergebnisse der 8-fachen Messung des 10 nM Standards in MQ zur Bestimmung der Standardabweichung und der Nachweisgrenze der LWCC-Methode.</i>	<i>39</i>
<i>Tabelle 2: GO-FLO Oberflächen-Proben: DIP-, TDP- und DOP-Werte in nM L^{-1}.</i>	<i>43</i>
<i>Tabelle 3: GO-FLO Tiefenprofil-Proben: DIP-, TDP- und DOP-Werte in nM L^{-1}.</i>	<i>46</i>
<i>Tabelle 4: Berechnete Werte des Leaching-Experiments..</i>	<i>51</i>
<i>Tabelle 5: Berechnung des trockenen atmosphärischen DIP-Flusses.</i>	<i>61</i>
<i>Tabelle 6: Umrechnung des trockenen atmosphärischen DIP-Flusses von $\text{nM m}^{-3} \text{ y}^{-1}$ in $\text{nM L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ und Bestimmung der Menge an DIP die Aerosole pro Jahr in den Oberflächenozean (10, 50 und 100 m) einbringen.</i>	<i>62</i>
<i>Tabelle 7: Umrechnen der integrierten Primärproduktions-Werte der gesamten euphotischen Schicht von 0,01; 0,1 und 1 ,0 $\text{g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ mit Hilfe des Redfield-Verhältnis (C/P-Verhältnis: 106:1) in den P-Bedarf in $\text{M m}^{-2} \text{ y}^{-1}$.</i>	<i>63</i>

10 Tabellenanhang

Tabelle I: MQ Kalibrationen

Standard Konz. (nM)	Absorpt. MQ1	Absorpt. MQ2	Absorpt. MQ3	Absorpt. (30sec) MQ4	Absorpt. (2Min) MQ4	Absorpt. 18082010	Absorpt. 19082010	Absorpt. 31082010
0	0,000	0,010	0,002	-0,015	-0,013	0,006	0,000	0,011
5	0,010		0,018	-0,005	-0,006			
10	0,018	0,036	0,020	-0,003	-0,003	0,015	0,015	0,027
20	0,029	0,051	0,041	0,004	0,003			
50	0,065	0,086	0,079	0,042	0,040		0,057	0,068
100	0,142	0,184	0,156		0,103	0,119	0,131	0,130
200	0,310	0,339	0,293	0,269	0,265	0,244		
250	0,375	0,425	0,375	0,348	0,343	0,325	0,368	0,344
400				0,565	0,559			
500				0,690	0,686			0,710

Grau hinterlegte Werte: Exemplarisches Beispiel der linearen Regression in Abb. 10

Tabelle II: LPSW Kalibrationen

Standard Konz. (nM)	Absorpt. SW2	Absorpt. SW1	Absorpt. 01092010	Absorpt. 18082010	Absorpt. 19082010	Absorpt. 20082010	Absorpt. 01092010
0		0,005	-0,005	0,001	-0,002	-0,004	-0,005
5	0,014	0,006					
10	0,027	0,006	0,031	0,011	0,006	0,022	0,031
20	0,037	0,008					
50	0,079	0,041	0,086	0,051		0,075	0,086
100	0,153	0,106	0,161	0,123	0,146	0,169	0,161
200	0,315	0,269					
250	0,397	0,347	0,370	0,341	0,371	0,392	0,370
400							
500			0,682				0,682

Grau hinterlegte Werte: Exemplarisches Beispiel der linearen Regression in Abb.11.

Tabelle III: Bestimmung der Nachweisgrenze der LWCC-Methode

Probe Nr.	10nM
4	0,0010
2	0,0009
3	0,0050
4	0,0034
5	0,0053
6	0,0059
7	0,0087
8	0,0077
Mittelwert	0,0060
SD	0,0019

Tabelle IVa: UV Oxidationszeit: Messdaten zu Abb. 15 Gegenüberstellung von DIP und DOP Kalibration in MQ und Vergleich von UV-oxidierten und unbestrahlten DOP Standards in MQ.

	Std Konz (nM)	Absorption
DOP MQ ox	0	-0,002
	0	0,019
	10	0,026
	50	0,059
	100	0,124
	250	0,329
	500	0,664
DOP MQ unox	10	0,018
	50	0,022
	100	0,026
	250	0,039
	500	0,064
DIP MQ	0	-0,004
	0	0,011
	10	0,027
	50	0,068
	100	0,130
	250	0,344
	500	0,710

Tabelle IVb: UV Oxidationszeit: Messdaten zu Abb. 16: Anteil des wiedergefundenen β -Glycerophosphat-Standard in Form von SRP (nM L^{-1}) relativ zum Theoretischen Wert, in Abhängigkeit von den unterschiedlichen UV- Bestrahlungszeiten.

Standard (nM L^{-1})	Zeit (h)	SRP (nM L^{-1})
0	0,5	4,07
	1	4,57
	2	2,45
	4	6,55
10	0,5	17,03
	1	13,33
	2	11,94
	4	16,22
50	0,5	46,92
	1	37,43
	2	40,61
	4	53,57
100	0,5	108,57
	1	99,43
	2	102,35
	4	105,10
250	1	245,14
	2	251,02
	4	257,76

Tabelle IVc: UV Oxidationszeit: Messdaten zu Abb. 17: Bestimmung der optimalen Bestrahlungsdauer der TDP-Proben mit UV-Licht. DOP-Kalibrationsgraden nach 30 min, 1 h, 2 h und 4 h UV-Oxidationszeit.

Bestrah- lungs- zeit	Standard Konz /nM	Absorption
1/2h	0	0,005
	10	0,022
	50	0,061
	100	0,141
1h	0	0,007
	10	0,020
	50	0,056
	100	0,149
	250	0,368
2h	0	0,003
	10	0,017
	50	0,057
	100	0,143
	250	0,351
4h	0	0,009
	10	0,023
	50	0,075
	100	0,147
	250	0,361
DIP	0	0,003
	10	0,018
	50	0,063
	100	0,149
	250	0,394

Tabelle V: GO-FLO Stationen während der Expedition ANT XXVI-4

GO-FLO Cast	Flaschen-label	Tiefe	Datum	UTC Zeit	lat	lon	Proben DIP	Absorption	DIP Konz (nM L ⁻¹)	DIP in 200 mL	Proben TDP	Absorption	TDP Konz (nM L ⁻¹)	DOP Konz (nM L ⁻¹)
1	8	20	2010-Apr-10	04:36:00	-47,6602	-60,7483	1_1 #8	1,104	830,99	166,2	1_1 #8			
	9	30	2010-Apr-10	04:36:00	-47,6602	-60,7483	1_2#9 1:1	0,841	1257,36	251,5	1_2#9			
2	8	20	2010-Apr-11	17:58:00	-43,223	-57,2972	02F 1:1	0,567	836,04	167,2	02F 1:2	0,672	1667,2	831,14
3	9	20	2010-Apr-13	15:20:00	-39,0932	-50,9337	03F 1:1	0,084	92,96	18,6	03F	1,050	870,8	777,85
	8	30	2010-Apr-13	15:20:00	-39,0932	-50,9337					03 F 1:1	0,508	837,6	837,62
4	8	20	2010-Apr-15	15:19:00	-34,716	-44,4405	04 #8	0,061	29,34	5,9	04 #8			
5	8	100	2010-Apr-17	12:31:00	-31,2002	-39,3422	05 #8	0,151	98,02	19,6	05 #8 1:1	0,719	1188,6	1090,55
	9	200	2010-Apr-17	12:31:00	-31,2002	-39,3422	05 #9	0,505	370,33	74,1	05 #9 1:3	0,531	1752,2	1381,91
	10	300	2010-Apr-17	12:31:00	-31,2002	-39,3422	05 #10	0,847	633,84	126,8	05 #10 1:3	0,451	1485,9	852,06
	11	400	2010-Apr-17	12:31:00	-31,2002	-39,3422	05 #11 1:1	0,400	579,12	115,8	05 #11 1:3	0,501	1650,9	1071,78
6	8	20	2010-Apr-17	15:44:00	-31,2088	-39,3677	06 #8	0,047	18,13	3,6	06 #8	1,001	829,9	811,76
	9	40	2010-Apr-17	15:44:00	-31,2088	-39,3677	06 #9	0,050	20,44	4,1	06 #9 1:1	0,658	1086,9	1066,46
	10	60	2010-Apr-17	15:44:00	-31,2088	-39,3677	06 #10	0,064	31,54	6,3	06 #10 1:1	0,759	1255,1	1223,58
	11	80	2010-Apr-17	15:44:00	-31,2088	-39,3677	06 #11	0,085	47,47	9,5	06 #11 1:2	0,415	1024,7	977,21
7	8	25	2010-Apr-19	14:17:00	-24,754	-35,7127	07 #8	0,027	9,43	1,9	07 #8			
9	8	25	2010-Apr-23	14:22:00	-13,0563	-28,5098	09 #8	0,105	61,71	12,3	09 #8 1:1	0,541	893,1	831,40
	9	35	2010-Apr-23	14:22:00	-13,0563	-28,5098	09 #8 (2)	0,048	23,23	4,6	09 #8 (2) 1:1	0,783	1296,6	1273,39
10	8	130	2010-Apr-24	14:13:00	-10,7143	-26,9122	10 #8	0,236	148,76	29,8	10 #8 1:2	0,524	1297,2	1148,42
	9	200	2010-Apr-24	14:13:00	-10,7143	-26,9122	10 #9	1,242	819,33	163,9	10 #9 1:3	0,657	2171,9	1352,5

							10 #9 1:1	0,671	877,92	175,6				7
	10	300	2010-Apr-24	14:13:00	-10,7143	-26,9122	10 #10	1,602	1059,4	211,9	10 #101:4	0,712	2944,6	1885,2
							10 #10 1:1	0,874	3					0
	11	400	2010-Apr-24	14:13:00	-10,7143	-26,9122	10 #11	1,719	1147,5	229,5				
							10 #11 1:1	0,947	2					
									1137,1	227,4				
									6					
									1246,0	249,2				
									9					
GO-FLO Cast	Flaschen-label	Tiefe	Datum	UTC Zeit	lat	lon	Proben DIP	Absorption	DIP Konz (nM L ⁻¹)	DIP in 200 mL	Proben TDP	Absorption	TDP Konz (nM L ⁻¹)	DOP Konz (nM L ⁻¹)
11	8	25	2010-Apr-24	16:16:00	-10,7078	-26,9292	11 #8	0,155	94,56	18,9	11 #8 1:1	0,649	1071,9	977,34
	9	50	2010-Apr-24	16:16:00	-10,7078	-26,9292	11 #9	0,104	60,56	12,1	11 #9 1:1	0,496	817,9	757,29
	10	75	2010-Apr-24	16:16:00	-10,7078	-26,9292	11 #10	0,103	60,38	12,1	11 #10 1:1	0,789	1306,5	1246,0
	11	100	2010-Apr-24	16:16:00	-10,7078	-26,9292	11 #11	0,087	49,16	9,8	11 #11 1:1	0,829	1372,6	7
														1323,4
12	8	25	2010-Apr-26	14:17:00	-5,1628	-23,1097	12 #8	0,073	40,09	8,0	12 #8			6
13	8	100	2010-Apr-28	12:34:00	1,7765	-22,9992	13 #8 1:2	0,767	1716,2	343,3	13 #8 1:4	0,638	2635,7	919,45
	9	200	2010-Apr-28	12:34:00	1,7765	-22,9992	13 #9 1:3	0,733	6		13 #9 1:4	0,670	2769,6	585,90
	10	300	2010-Apr-28	12:34:00	1,7765	-22,9992	13 #10 1:3	0,872	2183,7	436,7	13 #10 1:4	0,696	2879,2	266,43
	11	400	2010-Apr-28	12:34:00	1,7765	-22,9992	13 #11 1:3	0,878	3		13 #11			
									2612,7	522,5				
									4					
									2629,4	525,9				
									4					
14	8	20	2010-Apr-28	14:25:00	1,7745	-23,0012	14 #8	0,076	40,44	8,1	14 #8 1:1	0,842	1393,7	1353,3
	9	40	2010-Apr-28	14:25:00	1,7745	-23,0012	14 #9	0,090	50,99	10,2	14 #9 1:1	0,736	1216,9	0
	10	60	2010-Apr-28	14:25:00	1,7745	-23,0012	14 #10	0,138	88,46	17,7	14 #10 1:2	0,471	1162,9	1165,9
	11	80	2010-Apr-28	14:25:00	1,7745	-23,0012	14 #11	1,170	882,31	176,5	14 #11 1:2	0,701	1739,7	1
														1074,3
														9
														857,37

15	8	25	2010-Apr-30	13:19:01	8,065	-22,9998	15 #8	0,038	11,43	2,3	15 #8			
16	8	25	2010-Mai-02	13:43:00	14,5532	-23,683	16 #8	0,063	30,22	6,0	16 #8 1:1	0,714	1181,5	1151,23
17	8	100	2010-Mai-04	02:59:00	17,5828	-24,253	17 #8 1:1	0,260	182,20	36,4	17 #8	0,954	733,846	551,65
	9	200	2010-Mai-04	02:59:00	17,5828	-24,253	17 #9 1:3	0,471	344,06	68,8	17 #9	1,820	1400	1055,94
	10	300	2010-Mai-04	02:59:00	17,5828	-24,253	17 #10 1:3	0,735	547,80	109,6	17 #10 1:1	1,417	2180	1632,20
	11	400	2010-Mai-04	02:59:00	17,5828	-24,253	17 #11 1:3	0,748	557,36	111,5	17 #11 1:3	0,830	2553,85	1996,49
18	8	20	2010-Mai-04	07:55:00	17,589	-24,2608	18 #8	0,105	61,16	12,2	18 #8 1:1	0,248	381,32	320,16
	9	40	2010-Mai-04	07:55:00	17,589	-24,2608	18 #9	0,057	29,33	5,9	18 #9 1:2	0,390	899,67	870,34
							18 #9 (2)	0,055	27,81	5,6				
	10	60	2010-Mai-04	07:55:00	17,589	-24,2608	18 #10	0,141	85,14	17,0	18 #10	0,522	401,76	316,62
							18 #10 (2)	0,143	86,56	17,3				
	11	80	2010-Mai-04	07:55:00	17,589	-24,2608	18 #11	0,110	64,69	12,9	18 #11	0,592	455,05	390,36
							18 #11 (2)	0,104	60,56	12,1				
GO-FLO Cast	Flaschen-label	Tiefe	Datum	UTC Zeit	lat	lon	Proben DIP	Absorption	Konz (nM L ⁻¹)	DIP in 200 mL	Proben TDP	Absorption	Konz (nM L ⁻¹)	DOP Konz (nM L ⁻¹)
20	8	25	2010-Mai-06	11:32:00	23,1225	-20,6535	20 #8	0,047	23,03	4,6				
23	8	25	2010-Mai-11	11:47:00	39,7625	-11,8458	23 #8	0,0446	21,14	4,228				

Tabelle VI: TENATSO Station: DIP an Bord gemessen [Daten von Dr. Thibaut Wagener]

GO-FLO Cast	Flaschen-Nr.	Tiefe (m)	DIP (nM)
-------------	--------------	-----------	----------

18	#08	-20	42,3
	#09	-40	32,8
	#10	-60	87,8
	#11	-80	67,5
17	#08	-100	476

Tabelle VII: Daten des Leaching-Experiments (Tabelle auf den folgenden Seiten).

ProbenANTXXVI-4	Absorption	Konz (nM L ⁻¹)	P in 200mL	Konz (nM L ⁻¹) blc Korrr	P in 200 mL	DIP SW = LEX - BLEX (nM) in 200 mL	DOP = TDP - DIP (nM) in 200 mL	SW-probe GO-FLO FI.Nr.	ANT26-4 Aerosol-proben Nr.	Luftvolumen (m ³)	DIP SW löslicher P aus Aerosol-probe (nM m ⁻³)	DIP MQ löslicher P aus Aerosol-probe (nM m ⁻³)
LEX blc01 SW	0,069	49,59	9,92	37,76	7,551	0,0410	2,85					
BLEX blc01 SW	0,069	49,39	9,88	37,55	7,510							
LEX blc 01 MQ TDP	0,035	24,90	4,98	14,49	2,898							
LEX blc 01 MQ DIP	0,011	8,79	1,76	0,22	0,0440							
LEX blc02 SW	0,017	11,07	2,21	1,73	0,347		0,32					
LEX blc 02 MQ TDP	0,030	21,33	4,27	10,92	2,18							
LEX blc 02 MQ DIP	0,030	20,00	4,00	9,33	1,87							
LEX 01 SW	1,144	762,57	152,51	753,24	150,648	2,000	0,15	1_b08 1_b08	1_3 1_4 1_4	20,837 39,718 39,718	0,090	0,064
BLEX 01 SW	1,129	752,57	150,51	743,24	148,648							
LEX 01 MQ TDP	0,034	24,49	4,90	14,08	2,82							
LEX 01 MQ DIP	0,036	24,00	4,80	13,33	2,67							
LEX 02 SW	0,769	549,49	109,90	537,65	107,531	23,592	1,98	2_b08 2_b08	2_3 2_4 2_4	23,178 21,117 21,117	1,013	0,034
BLEX 02 SW	0,604	431,53	86,31	419,69	83,939							
LEX 02 MQ TDP	0,034	24,59	4,92	14,19	2,84							
LEX 02 MQ DIP	0,017	12,86	2,57	4,29	0,86							
LEX 03 SW	0,113	75,24	15,05	65,91	13,181	4,435	-0,17	3_b09 3_b09	3_3 3_4 3_4	20,365 20,620 20,620	0,212	0,213
BLEX 03 SW	0,080	53,07	10,61	43,73	8,747							
LEX 03 MQ TDP	0,045	32,25	6,45	21,84	4,37							
LEX 03 MQ DIP	0,050	33,33	6,67	22,67	4,53							
LEX 04 SW	0,033	21,80	4,36	12,47	2,493	0,30267	0,07	4_b08 4_b08	4_3 4_4 4_4	24,820 25,367 25,367	0,007	0,058
BLEX 04 SW	0,030	20,29	4,06	10,95	2,191							
LEX 04 MQ TDP	0,026	18,78	3,76	8,37	1,67							
LEX 04 MQ DIP	0,028	18,67	3,73	8,00	1,60							

ProbenANTXXVI-4	Absorption	Konz (nM L ⁻¹)	P in 200mL	Konz (nM L ⁻¹) blc Korrr	P in 200 mL	DIP SW = LEX - BLEX (nM) in 200 mL	DOP = TDP - DIP (nM) in 200 mL	SW-probe GO-FLO FI.Nr.	ANT26-4 Aerosol-proben Nr.	Luftvolumen (m ³)	DIP SW löslicher P aus Aerosol-probe (nM m ⁻³)	DIP MQ löslicher P aus Aerosol-probe (nM m ⁻³)
LEX 05 SW	0,018	12,09	2,42	2,76	0,552	0,419		6_b08	5_3	13,732	0,022	
BLEX 05 SW	0,015	10,00	2,00	0,67	0,133			6_b08				
LEX 05 MQ TDP	0,032	22,96	4,59	12,55	2,51		0,24		5_4	14,322		
LEX 05 MQ DIP	0,033	22,00	4,40	11,33	2,27				5_4	14,322		0,149
LEX 06 SW	0,037	26,53	5,31	14,69	2,939	1,449		7_b08	6_3	19,208	0,069	
BLEX 06 SW	0,027	19,29	3,86	7,45	1,490			7_b08				
LEX 06 MQ TDP	0,025	18,06	3,61	7,65	1,53		0,96		6_4	20,047		
LEX 06 MQ DIP	0,015	11,43	2,29	2,86	0,57				6_4	20,047		0,022
LEX 07 SW	0,058	38,86	7,77	29,524	5,905			8_b08	7_2	12,153		
LEX 07 MQ TDP	0,028	19,69	3,94	9,29	1,86				7_4	18,097		
LEX 07 MQ DIP	0,029	19,33	3,87	8,67	1,73		-12,10		7_4	18,097		0,088
LEX 08 SW	0,117	77,73	15,55	69,16	13,832	-0,320		11_b08	8_3	19,112	-0,023	
BLEX 08 SW	0,119	79,33	15,87	70,76	14,152			11_b08				
LEX 08 MQ TDP	0,032	22,79	4,56	12,39	2,48		0,74		8_4	16,861		
LEX 08 MQ DIP	0,029	19,33	3,87	8,67	1,73				8_4	16,861		0,095
LEX 09 SW	0,133	88,67	17,73	80,09	16,019	2,800		12_b08	9_3	12,203	0,219	
BLEX 09 SW	0,112	74,67	14,93	66,09	13,219			12_b08				
LEX 09 MQ TDP	0,035	25,00	5,00	14,59	2,92		1,32		9_4	13,608		
LEX 09 MQ DIP	0,028	18,67	3,73	8,00	1,60				9_4	13,608		0,108
LEX 10 SW	0,064	42,38	8,48	33,81	6,761	0,895		14_b08	10_3	12,279	0,063	
BLEX 10 SW	0,057	37,91	7,58	29,33	5,867			14_b08				
LEX 10 MQ TDP	0,028	19,80	3,96	9,39	1,88		0,14		10_4	14,124		
LEX 10 MQ DIP	0,029	19,33	3,87	8,67	1,73				10_4	14,124		0,113

ProbenANTXXVI-4	Absorption	Konz (nM L ⁻¹)	P in 200mL	Konz (nM L ⁻¹) blc Korrr	P in 200 mL	DIP SW = LEX - BLEX (nM) in 200 mL	DOP = TDP - DIP (nM) in 200 mL	SW-probe GO-FLO Fl.Nr.	ANT26-4 Aerosolproben Nr._Replik	Luftvolumen (m ³)	DIP SW löslicher P aus Aerosolprobe (nM m ⁻³)	DIP MQ löslicher P aus Aerosolprobe (nM m ⁻³)
LEX 11 SW	0,035	23,53	4,71	14,96	2,992	0,516		15_b08	11_3	12,307	0,032	
BLEX 11 SW	0,031	20,95	4,19	12,38	2,476			15_b08				
LEX 11 MQ TDP	0,035	25,20	5,04	14,80	2,96		0,43		11_4	13,100		
LEX 11 MQ DIP	0,035	23,33	4,67	12,67	2,53				11_4	13,100		0,183
LEX 12 SW	0,051	36,74	7,35	24,90	4,980	-0,081		16_b08	12_3	9,461	-0,022	
BLEX 12 SW	0,052	37,14	7,43	25,31	5,061			16_b08				
LEX 12 MQ TDP	0,048	34,08	6,82	23,67	4,73		1,42		12_4	10,264		
LEX 12 MQ DIP	0,033	25,16	5,03	16,59	3,32				12_4	10,264		0,310
LEX 13 SW	0,118	78,67	15,73	70,09	14,019	0,152		19_b08	13_3	11,481	0,003	
BLEX 13 SW	0,117	77,91	15,58	69,33	13,867			19_b08				
LEX 13 MQ TDP	0,032	22,55	4,51	12,14	2,43		0,43		13_4	11,767		
LEX 13 MQ DIP	0,031	20,67	4,13	10,00	2,00				13_4	11,767		0,159
LEX 14 SW	0,070	46,67	9,33	38,09	7,619	0,000		20_b08	14_3	23,954	-0,005	
BLEX 14 SW	0,070	46,67	9,33	38,09	7,619			20_b08				
LEX 14 MQ TDP	0,018	12,76	2,55	2,35	0,47		-1,40		14_4	24,449		
LEX 14 MQ DIP	0,030	20,00	4,00	9,33	1,87				14_4	24,449		0,071
LEX 15 SW	0,039	26,00	5,20	17,43	3,485	0,307		22_b08	15_3	23,368	0,008	
BLEX 15 SW	0,037	24,47	4,89	15,89	3,179			22_b08				
LEX 15 MQ TDP	0,024	16,84	3,37	6,43	1,29		-0,45		15_4	24,013		
LEX 15 MQ DIP	0,029	19,33	3,87	8,67	1,73				15_4	24,013		0,067
LEX 16 SW	0,051	34,07	6,81	25,49	5,099	0,000		23_b08	16_3	30,507	-0,004	
BLEX 16 SW	0,051	34,07	6,81	25,49	5,099			23_b08				
LEX 16 MQ TDP	0,025	17,96	3,59	7,55	1,51		-5,69		16_4	33,025		
LEX 16 MQ DIP	0,070	46,67	9,33	36,00	7,20				16_4	33,025		0,214

Tabelle Villa : Aerosol-Proben der Expedition ANT XXVI-4: Probenahme

Label	Start Zeit	End Zeit	Luftvolumen (m ³)			
			Replikat-1	Replikat-2	Replikat-3	Replikat-4
Aero_ 1	09.04.2010 17:01	10.04.2010 17:15	9,510	0,000	20,837	39,718
Aero_ 2	10.04.2010 17:20	12.04.2010 17:00	9,860	0,000	23,178	21,117
Aero_ 3	13.04.2010 11:30	14.04.2010 16:05	7,432	17,570	20,365	20,620
Aero_ 4	14.04.2010 16:17	16.04.2010 15:52	9,983	23,034	24,820	25,367
Aero_ 5	16.04.2010 16:00	18.04.2010 16:10	5,219	11,989	13,732	14,322
Aero_ 6	18.04.2010 16:15	21.04.2010 10:40	7,037	16,111	19,208	20,047
Aero_ 7	21.04.2010 11:20	23.04.2010 14:41	6,324	12,153	11,602	18,097
Aero_ 8	23.04.2010 15:06	25.04.2010 15:03	6,513	15,049	19,112	16,861
Aero_ 9	25.04.2010 15:12	28.04.2010 09:30	5,219	10,857	12,203	13,608
Aero_ 10	28.04.2010 09:42	29.04.2010 15:18	6,727	10,285	12,279	14,124
Aero_ 11	29.04.2010 15:27	01.05.2010 07:50	6,943	10,719	12,307	13,100
Aero_ 12	01.05.2010 08:00	02.05.2010 14:40	5,532	8,513	9,461	10,264
Aero_ 13	04.05.2010 09:40	05.05.2010 12:50	6,579	9,902	11,481	11,767
Aero_ 14	05.05.2010 13:00	07.05.2010 11:37	13,760	20,430	23,954	24,449
Aero_ 15	07.05.2010 11:48	09.05.2010 15:25	13,134	20,066	23,368	24,013
Aero_ 16	09.05.2010 15:35	11.05.2010 07:30	17,517	27,495	30,507	33,025

Tabelle VIIIb : Aerosol-Proben der Expedition ANT XXVI-4: Einteilung der Aerosol-Proben nach ihrem Herkunfts- und Einflussgebiet und Berechnung des Mittelwertes der Konzentrationen

Aerosol-Probe	Lon	Lat	DIP MQ (nM m ⁻³)	Mittelwert DIP MQ (nM m ⁻³)	Einteilung in Gebiete (Einfluss)
1	-59.2483	-47.6602	0,064	0,1036	Gebiet 1 Patagonien
2	-55.7972	-43.223	0,034		
3	-49.4337	-39.0932	0,213		
4	-42.9405	-34.716	0,058		
5	-37.8677	-31.2088	0,149		
6	-34.2127	-24.754	0,022	0,0852	Gebiet 2 Süd Atlantik
7	-29.0228	-16.7878	0,088		
8	-25.4292	-10.7078	0,095		
9	-21.6097	-5.1628	0,108		
10	-21.5012	2.7745	0,113		
11	-31.4998	8.065	0,183	0,2173	Gebiet 3 Sahara
12	-31.4998	12.5532	0,31		
13	-33.2505	19.6088	0,159		
14	-30.1535	24.1225	0,071	0,0690	Gebiet 4 Nord Atlantik
15	-23.8572	30.5943	0,067		
16	-22.3458	35.7625	0,214		Gebiet 5 Europa

Tabelle IX: Reaktionszeitbestimmung

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
0,3333	0,165	0,3333	0,047	0,3333	0,031	0,3333	0,013	0,3333	0,076	0,3333	0,021	0,3333	0,033
0,4133	0,182	0,4133	0,047	0,4133	0,032	0,4133	0,014	0,4133	0,077	0,4133	0,023	0,4133	0,038
0,5133	0,207	0,4933	0,050	0,4933	0,035	0,4933	0,017	0,4933	0,082	0,4933	0,025	0,4933	0,039
0,5933	0,227	0,5933	0,054	0,5733	0,037	0,5733	0,018	0,5733	0,085	0,5733	0,027	0,5733	0,041
0,6733	0,253	0,6733	0,054	0,6533	0,042	0,6533	0,02	0,6533	0,087	0,6533	0,028	0,6533	0,045
0,7533	0,281	0,7533	0,056	0,7533	0,05	0,7333	0,02	0,7533	0,091	0,7533	0,031	0,7333	0,052
0,8333	0,303	0,8333	0,056	0,8333	0,055	0,8333	0,022	0,8333	0,092	0,8333	0,033	0,8333	0,062
0,9133	0,323	0,9133	0,059	0,9133	0,063	0,9133	0,024	0,9133	0,096	0,9133	0,036	0,9133	0,068
1,0133	0,341	0,9933	0,060	0,9933	0,071	0,9933	0,027	0,9933	0,097	0,9933	0,038	0,9933	0,076
1,0933	0,355	1,0933	0,062	1,0733	0,078	1,0733	0,028	1,0733	0,101	1,0733	0,04	1,0733	0,079
1,1733	0,37	1,1733	0,063	1,1533	0,083	1,1533	0,03	1,1533	0,105	1,1533	0,039	1,1533	0,088
1,2533	0,38	1,2533	0,061	1,2533	0,09	1,2333	0,03	1,2533	0,106	1,2533	0,04	1,2333	0,091
1,3333	0,392	1,3333	0,065	1,3333	0,094	1,3333	0,034	1,3333	0,108	1,3333	0,042	1,3333	0,1
1,4133	0,403	1,4133	0,066	1,4133	0,099	1,4133	0,035	1,4133	0,112	1,4133	0,043	1,4133	0,102
1,5133	0,423	1,4932	0,068	1,4933	0,102	1,4932	0,036	1,4933	0,114	1,4933	0,048	1,4933	0,105
1,5933	0,46	1,5932	0,068	1,5732	0,107	1,5732	0,037	1,5732	0,117	1,5732	0,048	1,5732	0,108
1,6733	0,482	1,6732	0,072	1,6532	0,109	1,6532	0,036	1,6532	0,12	1,6532	0,052	1,6532	0,111
1,7532	0,498	1,7532	0,073	1,7533	0,112	1,7332	0,041	1,7533	0,122	1,7532	0,05	1,7332	0,117
1,8332	0,502	1,8332	0,076	1,8332	0,121	1,8332	0,042	1,8332	0,126	1,8332	0,048	1,8332	0,124
1,9132	0,513	1,9132	0,077	1,9132	0,126	1,9132	0,043	1,9132	0,128	1,9132	0,05	1,9132	0,128
2,0132	0,528	1,9932	0,078	1,9932	0,135	1,9932	0,042	1,9932	0,129	1,9932	0,054	1,9932	0,129
2,0932	0,534	2,0932	0,080	2,0733	0,136	2,0732	0,043	2,0732	0,134	2,0732	0,05	2,0732	0,131
2,1732	0,553	2,1732	0,080	2,1532	0,138	2,1532	0,045	2,1532	0,138	2,1532	0,051	2,1532	0,136
2,2532	0,557	2,2532	0,082	2,2532	0,143	2,2332	0,047	2,2532	0,14	2,2532	0,055	2,2332	0,142
2,3332	0,567	2,3332	0,083	2,3332	0,144	2,3332	0,046	2,3332	0,144	2,3332	0,057	2,3332	0,148
2,4132	0,577	2,4132	0,085	2,4132	0,152	2,4132	0,049	2,4132	0,146	2,4132	0,055	2,4132	0,151
2,5132	0,588	2,4932	0,087	2,4932	0,156	2,4932	0,048	2,4932	0,15	2,4932	0,058	2,4932	0,156
2,5932	0,6	2,5932	0,089	2,5732	0,16	2,5732	0,051	2,5732	0,153	2,5732	0,057	2,5732	0,159
2,6732	0,601	2,6732	0,093	2,6532	0,166	2,6532	0,051	2,6532	0,156	2,6532	0,059	2,6532	0,163
2,7532	0,614	2,7532	0,093	2,7532	0,171	2,7332	0,053	2,7532	0,159	2,7532	0,059	2,7332	0,164
2,8332	0,614	2,8332	0,094	2,8332	0,175	2,8332	0,054	2,8332	0,165	2,8332	0,063	2,8332	0,171
2,9132	0,623	2,9132	0,096	2,9132	0,178	2,9131	0,054	2,9132	0,167	2,9132	0,06	2,9132	0,176
3,0131	0,626	2,9931	0,103	2,9931	0,181	2,9931	0,055	2,9931	0,171	2,9931	0,062	2,9931	0,179
3,0932	0,635	3,0931	0,098	3,0731	0,187	3,0731	0,058	3,0731	0,174	3,0731	0,061	3,0731	0,184
3,1732	0,632	3,1731	0,102	3,1531	0,191	3,1532	0,055	3,1531	0,177	3,1531	0,063	3,1531	0,189
3,2531	0,646	3,2532	0,101	3,2531	0,194	3,2331	0,058	3,2531	0,181	3,2531	0,064	3,2331	0,195
3,3331	0,649	3,3331	0,105	3,3331	0,197	3,3157	0,058	3,3331	0,184	3,3331	0,065	3,3331	0,202
3,4131	0,654	3,4131	0,106	3,4131	0,2	3,4131	0,06	3,4131	0,189	3,4131	0,065	3,4131	0,203
3,5131	0,66	3,4931	0,105	3,4931	0,203	3,4931	0,06	3,4931	0,194	3,4931	0,068	3,4932	0,21
3,5931	0,662	3,5931	0,106	3,5731	0,208	3,5731	0,061	3,5731	0,196	3,5731	0,067	3,5731	0,214
3,6731	0,674	3,6731	0,109	3,6531	0,209	3,6531	0,064	3,6531	0,202	3,6531	0,065	3,6531	0,22
3,7531	0,683	3,7531	0,109	3,7531	0,211	3,7331	0,065	3,7531	0,208	3,7531	0,07	3,7331	0,223
3,8331	0,687	3,8331	0,109	3,8331	0,214	3,8331	0,065	3,8331	0,21	3,8331	0,07	3,8331	0,232
3,9131	0,696	3,9131	0,111	3,9131	0,221	3,9131	0,065	3,9131	0,213	3,9131	0,072	3,9131	0,238
4,0131	0,701	3,9931	0,114	3,9931	0,225	3,9931	0,066	3,9931	0,216	3,9931	0,074	3,9931	0,238
4,0931	0,709	4,0931	0,112	4,0731	0,226	4,0731	0,069	4,0731	0,219	4,0731	0,074	4,0731	0,244
4,1731	0,713	4,1731	0,119	4,1531	0,225	4,1531	0,067	4,1531	0,223	4,1531	0,073	4,1531	0,249
4,2531	0,724	4,2531	0,116	4,2531	0,231	4,2331	0,067	4,2531	0,229	4,2531	0,075	4,2331	0,252
4,3331	0,726	4,3331	0,118	4,3331	0,232	4,3331	0,071	4,3331	0,229	4,3331	0,078	4,3331	0,262
4,413	0,73	4,413	0,120	4,413	0,24	4,413	0,072	4,413	0,234	4,413	0,077	4,413	0,265

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
4,513	0,733	4,493	0,119	4,493	0,243	4,493	0,074	4,493	0,234	4,493	0,079	4,493	0,274
4,5931	0,735	4,5931	0,123	4,5731	0,244	4,573	0,077	4,573	0,234	4,573	0,082	4,573	0,275
4,6731	0,744	4,673	0,122	4,653	0,248	4,653	0,077	4,653	0,244	4,653	0,081	4,653	0,28
4,753	0,745	4,7531	0,124	4,7531	0,252	4,733	0,076	4,753	0,246	4,753	0,086	4,733	0,285
4,833	0,741	4,833	0,126	4,833	0,252	4,833	0,078	4,8331	0,249	4,833	0,085	4,833	0,289
4,913	0,749	4,913	0,126	4,913	0,256	4,913	0,08	4,913	0,253	4,913	0,085	4,913	0,293
5,013	0,748	5,013	0,128	4,993	0,258	4,993	0,082	4,993	0,248	4,993	0,088	4,993	0,296
5,093	0,748	5,093	0,129	5,073	0,262	5,073	0,083	5,073	0,254	5,073	0,087	5,073	0,299
5,173	0,755	5,173	0,129	5,153	0,26	5,153	0,084	5,153	0,254	5,153	0,09	5,153	0,302
5,253	0,755	5,253	0,133	5,253	0,263	5,233	0,084	5,253	0,26	5,253	0,089	5,233	0,306
5,333	0,751	5,333	0,132	5,333	0,265	5,333	0,087	5,333	0,259	5,333	0,088	5,333	0,311
5,413	0,752	5,413	0,135	5,413	0,267	5,413	0,087	5,413	0,262	5,413	0,091	5,413	0,312
5,513	0,751	5,513	0,133	5,493	0,266	5,493	0,09	5,493	0,264	5,493	0,092	5,493	0,315
5,593	0,753	5,593	0,135	5,573	0,269	5,573	0,089	5,573	0,269	5,573	0,092	5,573	0,318
5,673	0,756	5,673	0,133	5,653	0,271	5,653	0,091	5,653	0,271	5,653	0,093	5,653	0,322
5,753	0,754	5,753	0,138	5,753	0,272	5,7329	0,093	5,753	0,268	5,753	0,095	5,733	0,324
5,8329	0,749	5,8329	0,137	5,8329	0,27	5,8329	0,096	5,8329	0,27	5,8329	0,095	5,8329	0,327
5,9129	0,758	5,913	0,137	5,9129	0,276	5,9129	0,095	5,9129	0,272	5,9129	0,098	5,9129	0,328
6,0129	0,751	6,0129	0,137	5,9929	0,278	5,9929	0,095	5,9929	0,272	5,9929	0,099	5,9929	0,33
6,093	0,75	6,0929	0,138	6,073	0,277	6,0729	0,099	6,0729	0,272	6,0729	0,099	6,0729	0,335
6,1729	0,75	6,1729	0,138	6,1529	0,276	6,1529	0,1	6,1529	0,274	6,1529	0,097	6,1529	0,337
6,2529	0,747	6,2529	0,138	6,2529	0,28	6,2329	0,102	6,2529	0,275	6,2529	0,101	6,2329	0,338
6,3329	0,748	6,3329	0,141	6,3329	0,281	6,3329	0,103	6,3329	0,279	6,3329	0,101	6,3329	0,341
6,4129	0,75	6,4129	0,142	6,4129	0,279	6,4129	0,101	6,4129	0,28	6,4129	0,105	6,4129	0,343
6,5129	0,753	6,5129	0,140	6,4929	0,285	6,4929	0,104	6,4929	0,279	6,4929	0,103	6,4929	0,345
6,5929	0,752	6,5929	0,143	6,5729	0,28	6,5729	0,107	6,5729	0,28	6,5729	0,103	6,5729	0,348
6,6729	0,751	6,6729	0,142	6,6529	0,288	6,6529	0,107	6,6529	0,281	6,6529	0,104	6,6529	0,348
6,7529	0,751	6,7529	0,141	6,7529	0,287	6,7329	0,107	6,7529	0,284	6,7529	0,106	6,7329	0,349
6,8329	0,744	6,8329	0,142	6,8329	0,282	6,8329	0,105	6,8329	0,284	6,8329	0,107	6,8329	0,353
6,9129	0,748	6,9129	0,145	6,9129	0,285	6,9129	0,113	6,9129	0,288	6,9129	0,108	6,9129	0,351
7,0129	0,749	7,0129	0,143	6,9929	0,285	6,9929	0,112	6,9929	0,288	6,9929	0,108	6,9929	0,354
7,0929	0,745	7,0929	0,145	7,0729	0,283	7,0729	0,112	7,0729	0,288	7,0729	0,109	7,0729	0,352
7,1729	0,746	7,1729	0,144	7,1529	0,286	7,1529	0,11	7,1529	0,285	7,1529	0,111	7,1529	0,353
7,2528	0,751	7,2528	0,146	7,2529	0,288	7,2328	0,116	7,2528	0,286	7,2528	0,11	7,2329	0,359
7,3328	0,754	7,3328	0,145	7,3328	0,286	7,3328	0,115	7,3328	0,287	7,3328	0,109	7,3328	0,359
7,4129	0,745	7,4128	0,146	7,4128	0,287	7,4128	0,118	7,4128	0,289	7,4128	0,11	7,4128	0,358
7,5128	0,744	7,5128	0,146	7,4928	0,284	7,4928	0,115	7,4928	0,29	7,4928	0,111	7,4928	0,359
7,5928	0,749	7,5928	0,147	7,5728	0,289	7,5728	0,117	7,5728	0,292	7,5728	0,112	7,5728	0,359
7,6729	0,744	7,6728	0,147	7,6528	0,286	7,6528	0,121	7,6528	0,291	7,6528	0,114	7,6528	0,363
7,7528	0,74	7,7528	0,150	7,7528	0,288	7,7328	0,123	7,7528	0,292	7,7528	0,114	7,7328	0,361
7,8328	0,743	7,8328	0,148	7,8328	0,288	7,8328	0,123	7,8328	0,294	7,8328	0,112	7,8328	0,359
7,9128	0,748	7,9128	0,151	7,9128	0,289	7,9128	0,122	7,9128	0,29	7,9128	0,115	7,9128	0,363
8,0128	0,739	8,0128	0,150	7,9928	0,294	7,9928	0,12	7,9928	0,292	7,9928	0,115	7,9928	0,361
8,0928	0,74	8,0928	0,148	8,0728	0,293	8,0728	0,124	8,0728	0,291	8,0728	0,116	8,0728	0,366
8,1728	0,738	8,1728	0,148	8,1528	0,289	8,1528	0,124	8,1528	0,291	8,1528	0,118	8,1528	0,364
8,2528	0,739	8,2528	0,148	8,2528	0,291	8,2328	0,125	8,2528	0,293	8,2528	0,118	8,2328	0,365
8,3328	0,743	8,3328	0,150	8,3328	0,291	8,3328	0,127	8,3328	0,298	8,3328	0,12	8,3328	0,363
8,4128	0,739	8,4128	0,149	8,4128	0,294	8,4128	0,128	8,4128	0,294	8,4128	0,12	8,4128	0,368
8,5128	0,74	8,5128	0,149	8,4928	0,294	8,4928	0,128	8,4928	0,294	8,4928	0,12	8,4928	0,367
8,5928	0,736	8,5928	0,150	8,5728	0,292	8,5728	0,128	8,5728	0,297	8,5728	0,121	8,5728	0,366
8,6727	0,734	8,6727	0,151	8,6528	0,292	8,6527	0,13	8,6528	0,295	8,6527	0,119	8,6527	0,367
8,7528	0,737	8,7527	0,151	8,7528	0,292	8,7327	0,129	8,7527	0,295	8,7527	0,121	8,7327	0,37

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
8,9127	0,726	8,9127	0,149	8,9127	0,291	8,9127	0,131	8,9127	0,296	8,9127	0,123	8,9127	0,368
9,0128	0,728	9,0127	0,151	8,9927	0,294	8,9927	0,135	8,9927	0,296	8,9927	0,124	8,9927	0,368
9,0927	0,731	9,0927	0,153	9,0727	0,295	9,0727	0,134	9,0727	0,299	9,0727	0,124	9,0727	0,368
9,1727	0,731	9,1727	0,150	9,1527	0,291	9,1527	0,134	9,1527	0,298	9,1527	0,125	9,1527	0,371
9,2527	0,732	9,2527	0,152	9,2527	0,293	9,2327	0,134	9,2527	0,298	9,2527	0,128	9,2327	0,369
9,3327	0,728	9,3327	0,152	9,3327	0,296	9,3327	0,135	9,3327	0,3	9,3327	0,124	9,3327	0,371
9,4127	0,731	9,4127	0,151	9,4127	0,294	9,4127	0,136	9,4127	0,298	9,4127	0,126	9,4127	0,37
9,5127	0,729	9,5127	0,153	9,4927	0,296	9,4927	0,135	9,4927	0,298	9,4927	0,128	9,4927	0,372
9,5927	0,733	9,5927	0,155	9,5727	0,297	9,5727	0,134	9,5727	0,295	9,5727	0,126	9,5727	0,37
9,6727	0,731	9,6727	0,153	9,6527	0,294	9,6527	0,137	9,6527	0,298	9,6527	0,127	9,6527	0,375
9,7527	0,731	9,7527	0,155	9,7527	0,295	9,7327	0,138	9,7527	0,3	9,7527	0,127	9,7327	0,374
9,8327	0,728	9,8327	0,151	9,8327	0,295	9,8327	0,139	9,8327	0,302	9,8327	0,125	9,8327	0,37
9,9127	0,733	9,9127	0,152	9,9127	0,297	9,9127	0,14	9,9127	0,303	9,9127	0,127	9,9127	0,371
10,013	0,734	10,013	0,151	9,9927	0,296	9,9927	0,141	9,9927	0,3	9,9927	0,127	9,9927	0,376
10,093	0,735	10,093	0,153	10,073	0,296	10,073	0,141	10,073	0,299	10,073	0,126	10,073	0,373
10,173	0,738	10,173	0,153	10,153	0,295	10,153	0,143	10,153	0,301	10,153	0,126	10,153	0,378
10,253	0,733	10,253	0,153	10,253	0,298	10,233	0,14	10,253	0,301	10,253	0,13	10,233	0,374
10,333	0,73	10,333	0,154	10,333	0,297	10,333	0,143	10,333	0,304	10,333	0,13	10,333	0,372
10,413	0,733	10,413	0,154	10,413	0,301	10,413	0,139	10,413	0,302	10,413	0,131	10,413	0,374
10,513	0,735	10,513	0,153	10,493	0,3	10,493	0,145	10,493	0,299	10,493	0,131	10,493	0,376
10,593	0,73	10,593	0,157	10,573	0,299	10,573	0,142	10,573	0,302	10,573	0,131	10,573	0,377
10,673	0,74	10,673	0,154	10,653	0,299	10,653	0,141	10,653	0,301	10,653	0,133	10,653	0,374
10,753	0,73	10,753	0,154	10,753	0,299	10,733	0,143	10,753	0,302	10,753	0,132	10,733	0,378
10,833	0,735	10,833	0,155	10,833	0,3	10,833	0,145	10,833	0,303	10,833	0,132	10,833	0,375
10,913	0,73	10,913	0,158	10,913	0,296	10,913	0,145	10,913	0,3	10,913	0,134	10,913	0,378
11,013	0,729	11,013	0,154	10,993	0,299	10,993	0,143	10,993	0,303	10,993	0,135	10,993	0,38
11,093	0,734	11,093	0,156	11,073	0,296	11,073	0,144	11,073	0,305	11,073	0,135	11,073	0,381
11,173	0,743	11,173	0,156	11,153	0,298	11,153	0,144	11,153	0,302	11,153	0,135	11,153	0,38
11,253	0,738	11,253	0,156	11,253	0,294	11,233	0,143	11,253	0,302	11,253	0,135	11,233	0,377
11,333	0,733	11,333	0,158	11,333	0,299	11,333	0,145	11,333	0,305	11,333	0,134	11,333	0,374
11,413	0,739	11,413	0,157	11,413	0,297	11,413	0,144	11,413	0,305	11,413	0,137	11,413	0,38
11,513	0,733	11,513	0,159	11,493	0,296	11,493	0,146	11,493	0,304	11,493	0,137	11,493	0,377
11,593	0,734	11,593	0,157	11,573	0,299	11,573	0,144	11,573	0,304	11,573	0,134	11,573	0,379
11,673	0,735	11,673	0,158	11,653	0,3	11,653	0,147	11,653	0,303	11,653	0,135	11,653	0,381
11,753	0,733	11,753	0,157	11,753	0,298	11,733	0,147	11,753	0,306	11,753	0,135	11,733	0,38
11,833	0,732	11,833	0,156	11,833	0,3	11,833	0,146	11,833	0,304	11,833	0,136	11,833	0,38
11,913	0,735	11,913	0,154	11,913	0,302	11,913	0,146	11,913	0,307	11,913	0,138	11,913	0,379
12,013	0,736	12,013	0,156	11,993	0,301	11,993	0,149	11,993	0,307	11,993	0,137	11,993	0,376
12,093	0,731	12,093	0,154	12,073	0,302	12,073	0,148	12,073	0,305	12,073	0,137	12,073	0,377
12,173	0,734	12,173	0,157	12,153	0,301	12,152	0,149	12,153	0,304	12,153	0,134	12,153	0,381
12,253	0,734	12,252	0,157	12,252	0,302	12,232	0,15	12,252	0,304	12,252	0,137	12,232	0,376
12,332	0,729	12,332	0,157	12,332	0,301	12,332	0,149	12,332	0,305	12,332	0,14	12,332	0,377
12,412	0,734	12,412	0,158	12,412	0,303	12,412	0,149	12,412	0,306	12,412	0,139	12,412	0,381
12,512	0,737	12,512	0,156	12,492	0,302	12,492	0,15	12,492	0,304	12,492	0,141	12,492	0,379
12,592	0,736	12,592	0,158	12,572	0,302	12,572	0,15	12,572	0,304	12,572	0,14	12,572	0,38
12,672	0,733	12,672	0,155	12,652	0,3	12,652	0,152	12,652	0,306	12,652	0,138	12,652	0,379
12,752	0,736	12,752	0,158	12,752	0,301	12,732	0,148	12,752	0,307	12,752	0,14	12,732	0,382
12,832	0,73	12,832	0,157	12,832	0,302	12,832	0,15	12,832	0,307	12,832	0,141	12,832	0,379
12,912	0,738	12,912	0,157	12,912	0,301	12,912	0,15	12,912	0,307	12,912	0,138	12,912	0,378
13,012	0,736	13,012	0,159	12,992	0,3	12,992	0,151	12,992	0,309	12,992	0,144	12,992	0,381
13,092	0,734	13,092	0,160	13,072	0,303	13,072	0,151	13,072	0,307	13,072	0,141	13,072	0,382
13,172	0,741	13,172	0,157	13,152	0,304	13,152	0,151	13,152	0,309	13,172	0,139	13,152	0,386

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
13,332	0,737	13,332	0,156	13,332	0,301	13,332	0,153	13,332	0,307	13,332	0,141	13,332	0,381
13,412	0,738	13,412	0,157	13,412	0,301	13,412	0,154	13,412	0,31	13,412	0,141	13,412	0,384
13,512	0,736	13,512	0,159	13,492	0,3	13,492	0,154	13,492	0,309	13,492	0,141	13,492	0,381
13,592	0,733	13,592	0,159	13,572	0,302	13,572	0,152	13,572	0,307	13,572	0,144	13,572	0,379
13,672	0,741	13,672	0,160	13,652	0,302	13,652	0,152	13,672	0,308	13,672	0,143	13,652	0,379
13,752	0,745	13,752	0,159	13,752	0,301	13,752	0,156	13,752	0,307	13,752	0,143	13,732	0,376
13,832	0,736	13,832	0,159	13,832	0,304	13,832	0,154	13,832	0,311	13,832	0,143	13,832	0,383
13,912	0,739	13,912	0,158	13,912	0,305	13,912	0,154	13,912	0,305	13,912	0,144	13,912	0,383
14,012	0,736	14,012	0,160	13,992	0,305	13,992	0,156	13,992	0,309	13,992	0,143	13,992	0,385
14,092	0,74	14,092	0,158	14,072	0,304	14,072	0,153	14,072	0,305	14,072	0,144	14,072	0,38
14,172	0,733	14,172	0,158	14,152	0,303	14,152	0,153	14,172	0,307	14,172	0,144	14,152	0,381
14,252	0,739	14,252	0,158	14,252	0,306	14,252	0,155	14,252	0,31	14,252	0,145	14,232	0,38
14,332	0,742	14,332	0,161	14,332	0,305	14,332	0,153	14,332	0,309	14,332	0,144	14,332	0,379
14,412	0,742	14,412	0,160	14,412	0,302	14,412	0,157	14,412	0,307	14,412	0,143	14,412	0,382
14,512	0,739	14,512	0,160	14,492	0,301	14,492	0,154	14,492	0,309	14,492	0,145	14,492	0,382
14,592	0,739	14,592	0,161	14,572	0,301	14,572	0,154	14,572	0,309	14,572	0,144	14,572	0,381
14,672	0,738	14,672	0,163	14,652	0,3	14,652	0,155	14,672	0,308	14,672	0,144	14,652	0,381
14,752	0,745	14,752	0,159	14,752	0,304	14,752	0,156	14,752	0,309	14,752	0,146	14,732	0,384
14,832	0,744	14,832	0,160	14,832	0,301	14,832	0,156	14,832	0,308	14,832	0,147	14,832	0,381
14,912	0,735	14,912	0,159	14,912	0,301	14,912	0,155	14,912	0,31	14,912	0,147	14,912	0,382
15,012	0,743	15,012	0,160	14,992	0,302	14,992	0,154	14,992	0,31	14,992	0,146	14,992	0,382
15,092	0,74	15,092	0,159	15,072	0,302	15,072	0,154	15,072	0,313	15,072	0,146	15,072	0,381
15,172	0,742	15,172	0,163	15,152	0,301	15,152	0,155	15,172	0,312	15,172	0,141	15,152	0,382
15,252	0,736	15,252	0,161	15,252	0,302	15,252	0,155	15,252	0,311	15,252	0,147	15,232	0,384
15,332	0,736	15,332	0,162	15,332	0,299	15,332	0,157	15,332	0,311	15,332	0,144	15,332	0,385
15,412	0,739	15,412	0,162	15,412	0,303	15,412	0,156	15,412	0,312	15,412	0,146	15,412	0,38
15,512	0,738	15,512	0,163	15,492	0,303	15,492	0,157	15,492	0,311	15,492	0,147	15,492	0,383
15,592	0,743	15,592	0,162	15,572	0,302	15,572	0,159	15,572	0,313	15,572	0,149	15,572	0,387
15,672	0,738	15,672	0,160	15,652	0,306	15,652	0,156	15,672	0,308	15,672	0,146	15,652	0,383
15,752	0,74	15,752	0,161	15,752	0,303	15,752	0,155	15,752	0,311	15,752	0,146	15,732	0,381
15,832	0,738	15,832	0,158	15,832	0,303	15,832	0,158	15,832	0,313	15,832	0,145	15,832	0,384
15,912	0,74	15,912	0,160	15,912	0,305	15,912	0,156	15,912	0,31	15,912	0,148	15,912	0,383
16,012	0,737	16,012	0,159	15,992	0,305	15,992	0,156	15,992	0,314	15,992	0,148	15,992	0,387
16,092	0,735	16,092	0,161	16,072	0,309	16,072	0,157	16,072	0,31	16,072	0,149	16,072	0,384
16,172	0,738	16,172	0,162	16,152	0,304	16,152	0,157	16,172	0,309	16,172	0,148	16,152	0,381
16,252	0,741	16,252	0,156	16,252	0,306	16,252	0,157	16,252	0,308	16,252	0,146	16,232	0,384
16,332	0,737	16,332	0,164	16,332	0,302	16,332	0,158	16,332	0,308	16,332	0,146	16,332	0,382
16,412	0,739	16,412	0,160	16,412	0,305	16,412	0,156	16,412	0,311	16,412	0,149	16,412	0,383
16,512	0,737	16,512	0,165	16,492	0,304	16,492	0,157	16,492	0,31	16,492	0,146	16,492	0,388
16,592	0,733	16,592	0,162	16,572	0,304	16,572	0,156	16,572	0,313	16,572	0,147	16,572	0,384
16,672	0,746	16,672	0,163	16,652	0,303	16,652	0,158	16,672	0,308	16,672	0,146	16,652	0,386
16,752	0,738	16,752	0,159	16,752	0,303	16,752	0,158	16,752	0,311	16,752	0,147	16,732	0,383
16,832	0,741	16,832	0,162	16,832	0,302	16,832	0,158	16,832	0,309	16,832	0,145	16,832	0,384
16,912	0,741	16,912	0,162	16,912	0,306	16,912	0,159	16,912	0,315	16,912	0,147	16,912	0,38
17,012	0,742	17,012	0,162	16,992	0,304	16,992	0,156	16,992	0,311	16,992	0,148	16,992	0,388
17,092	0,743	17,092	0,164	17,072	0,307	17,072	0,157	17,072	0,313	17,072	0,148	17,072	0,383
17,172	0,741	17,172	0,161	17,152	0,304	17,152	0,16	17,172	0,312	17,172	0,149	17,152	0,381
17,252	0,743	17,252	0,163	17,252	0,304	17,252	0,157	17,252	0,31	17,252	0,147	17,232	0,381
17,332	0,738	17,332	0,160	17,332	0,304	17,332	0,158	17,332	0,312	17,332	0,148	17,332	0,382
17,412	0,74	17,412	0,160	17,412	0,306	17,412	0,157	17,412	0,308	17,412	0,15	17,412	0,387
17,512	0,743	17,512	0,164	17,492	0,304	17,492	0,157	17,492	0,313	17,492	0,147	17,492	0,383
17,592	0,741	17,592	0,162	17,572	0,306	17,572	0,157	17,572	0,312	17,572	0,149	17,572	0,384

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
17,752	0,739	17,752	0,162	17,752	0,306	17,752	0,158	17,752	0,313	17,752	0,148	17,732	0,381
17,832	0,732	17,832	0,162	17,832	0,31	17,832	0,16	17,832	0,313	17,832	0,15	17,832	0,388
17,912	0,735	17,912	0,161	17,912	0,307	17,912	0,159	17,912	0,311	17,912	0,149	17,912	0,387
18,012	0,738	18,012	0,159	17,992	0,306	17,992	0,159	17,992	0,311	17,992	0,148	17,992	0,386
18,092	0,742	18,092	0,162	18,072	0,311	18,072	0,159	18,072	0,31	18,072	0,151	18,072	0,385
18,172	0,742	18,172	0,162	18,152	0,309	18,152	0,158	18,172	0,31	18,172	0,15	18,152	0,385
18,252	0,741	18,252	0,161	18,252	0,306	18,252	0,16	18,252	0,315	18,252	0,15	18,232	0,381
18,332	0,744	18,332	0,163	18,332	0,307	18,332	0,157	18,332	0,313	18,332	0,149	18,332	0,389
18,412	0,744	18,412	0,161	18,412	0,307	18,412	0,16	18,412	0,308	18,412	0,152	18,412	0,39
18,512	0,742	18,512	0,160	18,492	0,304	18,492	0,159	18,492	0,311	18,492	0,149	18,492	0,39
18,592	0,74	18,592	0,162	18,572	0,304	18,572	0,158	18,572	0,311	18,572	0,152	18,572	0,387
18,672	0,743	18,672	0,162	18,652	0,304	18,652	0,159	18,672	0,312	18,672	0,15	18,652	0,386
18,752	0,739	18,752	0,165	18,752	0,307	18,752	0,161	18,752	0,312	18,752	0,151	18,732	0,388
18,832	0,741	18,832	0,163	18,832	0,306	18,832	0,159	18,832	0,313	18,832	0,151	18,832	0,382
18,912	0,741	18,912	0,162	18,912	0,305	18,912	0,157	18,912	0,314	18,912	0,148	18,912	0,385
19,012	0,735	19,012	0,163	18,992	0,305	18,992	0,16	18,992	0,312	18,992	0,152	18,992	0,385
19,092	0,742	19,092	0,162	19,072	0,306	19,072	0,162	19,072	0,315	19,072	0,148	19,072	0,387
19,172	0,74	19,172	0,162	19,152	0,305	19,152	0,163	19,172	0,316	19,172	0,15	19,152	0,387
19,252	0,744	19,252	0,163	19,252	0,305	19,252	0,161	19,252	0,313	19,252	0,149	19,232	0,387
19,332	0,741	19,332	0,164	19,332	0,307	19,332	0,161	19,332	0,312	19,332	0,151	19,332	0,387
19,432	0,743	19,412	0,163	19,412	0,307	19,412	0,16	19,412	0,314	19,412	0,151	19,412	0,383
19,512	0,745	19,512	0,162	19,492	0,307	19,492	0,16	19,492	0,316	19,492	0,149	19,492	0,387
19,592	0,742	19,592	0,165	19,572	0,31	19,572	0,16	19,572	0,315	19,572	0,152	19,572	0,388
19,672	0,744	19,672	0,165	19,652	0,308	19,652	0,157	19,672	0,311	19,672	0,149	19,652	0,383
19,752	0,741	19,752	0,162	19,752	0,306	19,752	0,163	19,752	0,314	19,752	0,151	19,732	0,386
19,832	0,745	19,832	0,163	19,832	0,306	19,832	0,161	19,832	0,311	19,832	0,152	19,832	0,388
19,932	0,746	19,912	0,164	19,912	0,308	19,912	0,16	19,912	0,314	19,912	0,151	19,912	0,386
20,012	0,743	20,012	0,163	19,992	0,311	19,992	0,159	19,992	0,311	19,992	0,151	19,992	0,387
20,092	0,743	20,092	0,163	20,072	0,308	20,072	0,162	20,072	0,317	20,072	0,152	20,072	0,388
20,172	0,742	20,172	0,162	20,152	0,311	20,152	0,164	20,172	0,31	20,172	0,15	20,152	0,386
20,252	0,743	20,252	0,162	20,252	0,306	20,252	0,161	20,252	0,311	20,252	0,151	20,232	0,387
20,332	0,744	20,332	0,161	20,332	0,306	20,332	0,159	20,332	0,314	20,332	0,149	20,332	0,391
20,432	0,738	20,412	0,163	20,412	0,309	20,412	0,162	20,412	0,316	20,412	0,151	20,412	0,387
20,512	0,741	20,512	0,165	20,492	0,309	20,492	0,164	20,492	0,315	20,492	0,154	20,492	0,385
20,592	0,74	20,592	0,163	20,572	0,308	20,572	0,161	20,572	0,316	20,572	0,151	20,572	0,385
20,672	0,736	20,672	0,162	20,652	0,307	20,652	0,161	20,672	0,316	20,672	0,152	20,652	0,388
20,752	0,739	20,752	0,164	20,752	0,31	20,752	0,159	20,752	0,312	20,752	0,15	20,752	0,383
20,832	0,736	20,832	0,164	20,832	0,309	20,832	0,162	20,832	0,313	20,832	0,149	20,832	0,384
20,932	0,742	20,912	0,165	20,912	0,31	20,912	0,163	20,912	0,315	20,912	0,151	20,912	0,381
21,012	0,744	21,012	0,161	20,992	0,309	20,992	0,164	20,992	0,315	20,992	0,152	20,992	0,385
21,092	0,74	21,092	0,161	21,072	0,305	21,072	0,161	21,072	0,317	21,072	0,151	21,072	0,385
21,172	0,742	21,172	0,163	21,152	0,306	21,152	0,158	21,172	0,314	21,172	0,15	21,152	0,387
21,252	0,747	21,252	0,164	21,252	0,31	21,252	0,164	21,252	0,312	21,252	0,15	21,252	0,391
21,332	0,743	21,332	0,165	21,332	0,308	21,332	0,16	21,332	0,315	21,332	0,153	21,332	0,388
21,432	0,744	21,412	0,165	21,412	0,306	21,412	0,161	21,412	0,316	21,412	0,151	21,412	0,387
21,512	0,741	21,512	0,166	21,492	0,309	21,492	0,164	21,492	0,314	21,492	0,156	21,492	0,388
21,592	0,746	21,592	0,165	21,572	0,307	21,572	0,161	21,572	0,315	21,572	0,155	21,572	0,386
21,672	0,744	21,672	0,163	21,652	0,309	21,652	0,16	21,672	0,316	21,672	0,152	21,652	0,386
21,752	0,741	21,752	0,164	21,752	0,309	21,752	0,162	21,752	0,313	21,752	0,153	21,752	0,388
21,832	0,745	21,832	0,163	21,832	0,308	21,832	0,163	21,832	0,316	21,832	0,155	21,832	0,388
21,932	0,74	21,912	0,164	21,912	0,309	21,912	0,164	21,912	0,316	21,912	0,154	21,912	0,39
22,012	0,748	22,012	0,160	21,992	0,31	21,992	0,163	21,992	0,314	21,992	0,154	21,992	0,386

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
22,172	0,746	22,172	0,162	22,152	0,309	22,152	0,162	22,172	0,315	22,172	0,151	22,152	0,389
22,252	0,74	22,252	0,162	22,252	0,307	22,252	0,162	22,252	0,314	22,252	0,151	22,252	0,389
22,332	0,747	22,332	0,163	22,332	0,307	22,332	0,165	22,332	0,315	22,332	0,151	22,332	0,387
22,432	0,738	22,412	0,163	22,412	0,308	22,412	0,163	22,412	0,316	22,412	0,154	22,412	0,389
22,512	0,739	22,512	0,162	22,492	0,309	22,492	0,16	22,492	0,311	22,492	0,155	22,492	0,389
22,592	0,748	22,592	0,165	22,572	0,311	22,572	0,162	22,572	0,315	22,572	0,156	22,572	0,39
22,672	0,746	22,672	0,165	22,652	0,308	22,652	0,162	22,672	0,316	22,672	0,151	22,652	0,387
22,752	0,748	22,752	0,164	22,752	0,312	22,752	0,165	22,752	0,314	22,752	0,154	22,752	0,385
22,832	0,742	22,832	0,163	22,832	0,303	22,832	0,162	22,832	0,317	22,832	0,156	22,832	0,388
22,932	0,743	22,912	0,162	22,912	0,307	22,912	0,164	22,912	0,314	22,912	0,155	22,912	0,387
23,012	0,742	23,012	0,162	22,992	0,307	22,992	0,164	22,992	0,316	22,992	0,152	22,992	0,39
23,092	0,747	23,092	0,163	23,072	0,307	23,072	0,163	23,072	0,317	23,072	0,152	23,072	0,382
23,172	0,748	23,172	0,163	23,152	0,307	23,154	0,163	23,172	0,313	23,172	0,155	23,152	0,39
23,252	0,745	23,252	0,166	23,252	0,305	23,252	0,166	23,252	0,316	23,252	0,15	23,252	0,388
23,332	0,743	23,332	0,164	23,332	0,305	23,332	0,163	23,332	0,318	23,332	0,154	23,332	0,387
23,432	0,742	23,412	0,165	23,412	0,307	23,412	0,162	23,412	0,313	23,412	0,152	23,412	0,387
23,512	0,741	23,512	0,166	23,492	0,308	23,492	0,163	23,492	0,319	23,492	0,153	23,492	0,387
23,592	0,745	23,592	0,166	23,572	0,307	23,572	0,162	23,572	0,316	23,572	0,155	23,572	0,387
23,672	0,743	23,672	0,165	23,652	0,308	23,652	0,162	23,672	0,315	23,672	0,156	23,652	0,386
23,752	0,74	23,752	0,165	23,752	0,309	23,752	0,163	23,752	0,313	23,752	0,153	23,752	0,388
23,832	0,744	23,832	0,166	23,832	0,306	23,832	0,162	23,832	0,313	23,832	0,153	23,832	0,389
23,932	0,745	23,912	0,166	23,912	0,31	23,912	0,165	23,912	0,314	23,912	0,153	23,912	0,389
24,012	0,743	24,012	0,164	23,992	0,305	23,992	0,164	23,992	0,316	23,992	0,156	23,992	0,391
24,092	0,743	24,092	0,164	24,072	0,308	24,072	0,164	24,072	0,315	24,072	0,153	24,072	0,393
24,172	0,744	24,172	0,163	24,152	0,31	24,152	0,165	24,172	0,316	24,172	0,153	24,152	0,388
24,252	0,744	24,252	0,163	24,252	0,312	24,252	0,163	24,252	0,316	24,252	0,154	24,252	0,391
24,332	0,742	24,332	0,161	24,332	0,312	24,332	0,166	24,332	0,317	24,332	0,152	24,332	0,39
24,432	0,749	24,412	0,165	24,412	0,31	24,412	0,165	24,412	0,312	24,412	0,152	24,412	0,389
24,512	0,748	24,512	0,164	24,492	0,309	24,492	0,165	24,492	0,317	24,492	0,153	24,492	0,387
24,592	0,742	24,592	0,166	24,572	0,314	24,572	0,163	24,572	0,315	24,572	0,155	24,572	0,386
24,672	0,747	24,672	0,165	24,652	0,309	24,652	0,162	24,672	0,313	24,672	0,152	24,652	0,391
24,752	0,744	24,752	0,162	24,752	0,308	24,752	0,167	24,752	0,32	24,752	0,153	24,752	0,389
24,832	0,746	24,832	0,165	24,832	0,306	24,832	0,165	24,832	0,318	24,832	0,154	24,832	0,389
24,932	0,751	24,912	0,166	24,912	0,306	24,912	0,163	24,912	0,315	24,912	0,153	24,912	0,387
25,012	0,746	25,012	0,164	24,992	0,31	24,992	0,164	24,992	0,315	24,992	0,153	24,992	0,387
25,092	0,743	25,092	0,165	25,074	0,31	25,072	0,166	25,072	0,318	25,072	0,152	25,072	0,387
25,172	0,739	25,172	0,167	25,172	0,309	25,152	0,166	25,172	0,314	25,172	0,155	25,152	0,387
25,252	0,746	25,252	0,166	25,252	0,31	25,252	0,164	25,252	0,317	25,252	0,154	25,252	0,386
25,332	0,74	25,332	0,164	25,332	0,308	25,332	0,161	25,332	0,316	25,332	0,156	25,332	0,387
25,432	0,748	25,412	0,168	25,412	0,31	25,412	0,165	25,412	0,316	25,412	0,154	25,412	0,39
25,512	0,745	25,512	0,165	25,492	0,31	25,492	0,166	25,492	0,316	25,492	0,154	25,492	0,39
25,592	0,744	25,592	0,166	25,572	0,31	25,572	0,162	25,572	0,318	25,572	0,155	25,572	0,385
25,672	0,747	25,672	0,166	25,672	0,312	25,652	0,162	25,672	0,318	25,672	0,155	25,652	0,389
25,752	0,748	25,752	0,167	25,752	0,307	25,752	0,166	25,752	0,318	25,752	0,154	25,752	0,388
25,832	0,749	25,832	0,164	25,832	0,312	25,832	0,165	25,832	0,317	25,832	0,156	25,832	0,39
25,932	0,748	25,912	0,164	25,912	0,309	25,912	0,162	25,912	0,318	25,912	0,154	25,912	0,389
26,012	0,75	26,012	0,165	25,992	0,308	25,992	0,163	25,992	0,315	25,992	0,153	25,992	0,388
26,092	0,747	26,092	0,163	26,072	0,312	26,072	0,165	26,072	0,317	26,072	0,154	26,072	0,386
26,172	0,741	26,172	0,164	26,172	0,312	26,152	0,166	26,172	0,317	26,172	0,156	26,152	0,391
26,252	0,742	26,252	0,163	26,252	0,312	26,252	0,166	26,252	0,315	26,252	0,154	26,252	0,389
26,332	0,747	26,332	0,166	26,332	0,308	26,332	0,164	26,332	0,317	26,332	0,156	26,332	0,392
26,432	0,749	26,412	0,167	26,412	0,311	26,412	0,167	26,412	0,32	26,412	0,154	26,412	0,39

MQ						SW				DOP			
Zeit/ Min	500nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	200nM	Zeit/Min	100nM	Zeit/Min	250nM
26,592	0,75	26,591	0,167	26,572	0,311	26,571	0,165	26,572	0,321	26,571	0,156	26,571	0,393
26,671	0,75	26,671	0,165	26,671	0,307	26,651	0,164	26,671	0,319	26,671	0,155	26,651	0,394
26,751	0,748	26,751	0,165	26,752	0,312	26,751	0,166	26,751	0,319	26,751	0,154	26,751	0,39
26,831	0,745	26,831	0,164	26,831	0,308	26,831	0,166	26,831	0,318	26,831	0,155	26,831	0,39
26,931	0,743	26,911	0,165	26,911	0,31	26,911	0,167	26,911	0,318	26,911	0,155	26,911	0,392
27,012	0,746	27,011	0,166	26,991	0,309	26,991	0,169	26,991	0,319	26,991	0,154	26,991	0,388
27,091	0,742	27,091	0,167	27,071	0,312	27,071	0,164	27,071	0,316	27,071	0,153	27,071	0,391
27,171	0,749	27,171	0,167	27,171	0,311	27,151	0,168	27,171	0,318	27,171	0,154	27,151	0,391
27,251	0,75	27,251	0,165	27,251	0,312	27,251	0,164	27,251	0,318	27,251	0,156	27,251	0,392

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Mirja Kristin Dunker, an Eides Statt, dass ich die vorliegende Chemie-Bachelorarbeit selbstständig ausgeführt und angefertigt habe und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Kiel, November 2010

(Unterschrift)

